

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ENSAIOS CINÉTICOS DE BRANQUEAMENTO DE ÓLEO DE SOJA

PATRÍCIA ANSELMO ZANOTTA

Engenheira Química - FURG

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Luismar Marques Porto

FLORIANÓPOLIS

1999

Termo de aprovação

Ensaio Cinéticos de Branqueamento de Óleo de Soja

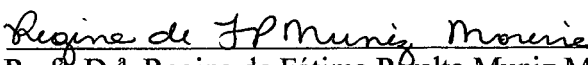
Por

Patrícia Anselmo Zanotta

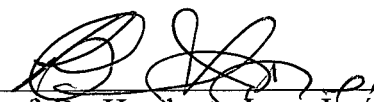
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Luismar Marques Porto
Orientador




Prof. Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Co-orientadora

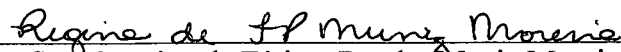


Prof. Dr. Humberto Jorge José
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:




Prof. Dr. Luismar Marques Porto



Prof. Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira



Prof. Dr. Haiko Hense



Prof. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto

Florianópolis, 01 de novembro de 1999

“Uma coisa aprendi na minha longa vida: que toda a nossa ciência, contraposta à realidade, é primitiva e infantil. E, apesar disso, é a coisa mais preciosa que temos.”

Albert Einstein

*ao meu esposo,
Carlos.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo Carlos, pela motivação nas horas difíceis, por todo seu carinho e compreensão.

Aos amigos Fabiane, José Eli e Alana pelo companheirismo e grande apoio no início desta etapa.

À Claudiomira Zardo por sua amizade e esforço empregado na realização dos experimentos.

Aos amigos Roberta, Luizildo, Fátima, Anne, Régis, Luciane, Angelina, Décio, Leonardo e Marta pelo constante incentivo e sugestões ao trabalho.

Aos familiares e amigos que mesmo de longe sempre me apoiaram.

Ao professor Luismar Marques Porto pelo empenho na orientação deste trabalho.

Aos professores do departamento de engenharia química e de alimentos que por suas contribuições individuais e cedência dos laboratórios e materiais, contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial à professora Regina de Fátima P. M. Moreira pela co-orientação e prestatividade.

À Ceval Alimentos S.A. de Gaspar-SC, nas pessoas do Dr. Francisco de Assis Sens, D^{ra} Amélia Wehmuth, Sr. Nilton Peixoto, Eng^{os} Ana Lúcia e Décio Tily May, pelo apoio nas análises de óleo e fornecimento de amostras de óleo e de adsorvente.

À Delta Assessoria Técnica Ltda., Florianópolis-SC, representada pelo Sr. Antonio De Marchi e Sr. Rogério Ristow, pelo apoio e fornecimento de amostras de adsorventes.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

O meu muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
NOMENCLATURA.....	xii
RESUMO	xv
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Processamento de Óleos Vegetais.....	4
2.1.1. Degomagem.....	6
2.1.2. Desacidificação	7
2.1.3. Branqueamento.....	9
2.1.3.1. Branqueamento em Batelada.....	10
2.1.3.2. Branqueamento Contínuo.....	12
2.1.3.3. Branqueamento Térmico	13
2.1.3.4. Branqueamento Químico e Efeito da Luz sobre o Óleo.....	14
2.1.3.5. Procedimentos em Multiestágios.....	14
2.1.3.6. Branqueamento Atmosférico.....	16
2.1.3.7. O Papel da Umidade no Branqueamento	16
2.1.4. Desodorização	17
2.2. Óleo de Soja	19
2.3. Análises de Óleos	21
2.3.1. Cor.....	22
2.4. Adsorção.....	23
2.4.1. Adsorção Física e Quimisorção.....	24
2.4.2. Efeito da Temperatura sobre a Adsorção	25
2.4.3. Dosagem de Terra	26
2.5. Adsorventes.....	29
2.5.1. Acidez dos Adsorventes	30
2.5.2. Influência do tamanho das partículas da argila	31
2.5.3. Influência do tamanho dos poros da argila.....	32
2.6. Pigmentos	33

2.7. Mecanismo de remoção de pigmentos por adsorção.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1. Equipamentos	38
3.2. Procedimento Experimental	41
3.3. Planejamento Experimental.....	42
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	47
4.1. Caracterização dos Adsorventes Utilizados	47
4.1.1. Porosimetria de Mercúrio.....	48
4.1.2. Difração de Raio-X	49
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.1.4. Acidez dos Adsorventes	57
4.2. Curvas de Calibração.....	58
4.3. Efeitos sobre a Concentração de Clorofila.....	61
4.4. Efeitos sobre a Cor Vermelho Lovibond.....	64
4.5. Comparação entre os Efeitos sobre a Cor e a Concentração de Clorofila.....	66
4.6. Planejamento Experimental Tipo Estrela.....	72
4.7. Cálculo das Constantes Cinéticas.....	75
5. CONCLUSÕES.....	81
6. SUGESTÕES	85
ANEXO A	87
ANEXO B	93
Referências Bibliográficas	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxograma das etapas do refino físico e refino químico de óleos vegetais.....	6
Figura 2.2 – Etapas da degomagem clássica e degomagem ácida	7
Figura 2.3 - Reação de neutralização de ácido graxo.....	7
Figura 2.4 - Reação de saponificação de um triglicerídeo	8
Figura 2.5 – Efeito de diferentes temperaturas sobre a remoção de cor	26
Figura 2.6 - Efeito da dosagem de terra sobre a concentração de clorofila no óleo de soja e óleo de canola.....	27
Figura 2.7 – Efeito do percentual de terra sobre a estabilidade do óleo branqueado e do óleo branqueado e desodorizado para dois adsorventes distintos.....	28
Figura 2.8 - Estrutura cristalina das montmorilonitas.....	30
Figura 2.9 – Estrutura molecular do β -caroteno.....	33
Figura 2.10 – Estrutura molecular da clorofila A.....	34
Figura 2.11 – Estrutura do radical Phytyla.....	34
Figura 3.1 - Reator de branqueamento laboratorial.....	39
Figura 3.2 - Equipamentos utilizados nos ensaios de branqueamento	41
Figura 3.3 - Esquema do processo experimental de branqueamento. (1) cilindro de nitrogênio; (2) coletor de amostras; (3) termômetro de vidro; (4) manta térmica; (5) reator; (6) bomba de vácuo; (7) exaustor; (8) agitador mecânico; (9) capela.....	40
Figura 4.1 – Comparação entre o volume acumulado em função do diâmetro dos poros dos dois adsorventes testados	48
Figura 4.2 - Difratoograma do adsorvente A.....	50
Figura 4.3 - Difratoograma do adsorvente B.....	50
Figura 4.4 – Superfície do adsorvente A ampliada 200 vezes	52
Figura 4.5 – Superfície do adsorvente B, ampliada 200 vezes.....	52
Figura 4.6 – Partícula do adsorvente A ampliada 2500 vezes.....	53
Figura 4.7 – Partícula do adsorvente B ampliada 2500 vezes.....	53
Figura 4.8 – Fibra presente no adsorvente B ampliada 10000 vezes	54

Figura 4.9 – Impureza presente na amostra de adsorvente A.....	54
Figura 4.10 – Composição de uma partícula de argila do adsorvente A.....	55
Figura 4.11 - Composição de uma partícula de argila do adsorvente B.....	56
Figura 4.12 - Composição do resíduo encontrado no adsorvente A.....	56
Figura 4.13 - Composição da fibra encontrada no adsorvente B	57
Figura 4.14 - Curva de calibração para o vermelho	59
Figura 4.15 - Curva de correlação entre a concentração de clorofila A e a absorbância relativa	60
Figura 4.16 - Cinéticas de adsorção a 86 °C e com 0,5 % de terra	64
Figura 4.17 - Efeito da mudança de nível no tipo de adsorvente sobre a concentração de clorofila para duas temperaturas e duas dosagens de adsorvente	67
Figura 4.18 - Efeito da mudança de nível no tipo de adsorvente sobre a cor vermelho Lovibond para duas temperaturas e duas dosagens de adsorvente.	68
Figura 4.19 - Efeito da mudança de nível na massa de adsorvente sobre a concentração de clorofila	69
Figura 4.20 - Efeito da mudança de nível na massa de adsorvente sobre a cor vermelho Lovibond	69
Figura 4.21 - Efeito da mudança de nível na temperatura sobre a concentração de clorofila.....	70
Figura 4.22 - Efeito da mudança de nível na temperatura sobre a cor vermelho	71
Figura 4.23 - Comparação dos efeitos sobre a concentração de clorofila e a cor vermelho Lovibond	72
Figura 4.24 - Superfície de resposta descrita pela equação 4.4 que correlaciona a concentração de clorofila com a temperatura e o percentual de terra (Tonsil Actisil 220FF)	74
Figura 4.25 - Superfície de resposta descrita pela equação 4.5 que correlaciona a cor vermelho com a temperatura e o percentual de terra (Tonsil Actisil 220FF)	74
Figura 4.26 - Linearização dos ensaios cinéticos para obtenção das constantes.....	76
Figura 4.27 - Cinéticas de adsorção a 86 °C	77
Figura 4.28 - Cinéticas de adsorção a 100 °C	78
Figura 4.29 - Cinéticas de adsorção a 114 °C	79
Figura 4.30 - Curvas cinéticas a 80 e 120 °C.....	80
Figura A.1 - Correlação para a viscosidade do óleo de soja	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre a composição do óleo de soja bruto, branqueado e desodorizado	18
Tabela 2.2 - Composição dos destilados resultantes da desodorização com vapor d'água ou nitrogênio como gás de arraste.....	18
Tabela 2.3 – Métodos oficiais para análises de óleos.....	21
Tabela 2.4 – Modelos clássicos de cinéticas.....	36
Tabela 3.1 - Planejamento fatorial completo.....	45
Tabela 3.2 - Planejamento fatorial estrela.....	45
Tabela 3.3 - Códigos e valores das variáveis utilizadas no planejamento fatorial estrela	46
Tabela 4.1 - Características dos adsorventes utilizados	49
Tabela 4.2 – Resultados da análise de difração de raio-X das terras de branqueamento.....	51
Tabela 4.3 – Composição elementar de estruturas encontradas nas amostras de adsorventes.....	55
Tabela 4.4 - Resultados para construção das curvas de calibração, onde a coluna diluição corresponde ao percentual mássico de óleo neutro seco sobre a massa total da amostra lida; T é a transmitância a 420 nm; R, Y, B e N representam as cores vermelho, amarelo e azul e o neutro, respectivamente.	58
Tabela 4.5 - Coeficientes de contraste e concentração de clorofila após 30 min de cada ensaio, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.....	61
Tabela 4.6 - Efeitos das variáveis e suas interações com a concentração de clorofila, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.	62
Tabela 4.7 - Coeficientes de contraste e cor vermelho Lovibond após 30 min de ensaio, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.	65
Tabela 4.8 - Efeitos das variáveis e suas interações com a cor vermelho Lovibond, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.	65
Tabela 4.9 - Matriz de contrastes e resultados do planejamento fatorial estrela.....	73
Tabela 4.10 – Comparação entre os coeficientes de correlação dos vários modelos testados	75

Tabela 4.11 – Constantes cinéticas obtidas pelo modelo de BRIMBERG em função das temperaturas e dosagens do adsorvente A	76
--	----

NOMENCLATURA

A – absorvência

A – adsorvente Tonsil Actisil 220FF

A – representação do pigmento a ser adsorvido

A – soluto (usado no cálculo do critério de Weisz-Prater)

AS – complexo reversível entre A e S

A_c – absorvência corrigida da amostra

A_{co} - absorvência corrigida do óleo neutro seco

AS – complexo irreversível entre A e S

B – adsorvente Refinol Complex modificado

B – solvente (usado no cálculo do critério de Weisz-Prater)

b_i - parâmetro referente ao termo i do modelo estatístico

C - concentração de pigmento na solução, $[M/V]$

C_{AS} - concentração de pigmento na superfície externa da partícula, $[M/V]$

C_o - concentração inicial de pigmento na solução, $[M/V]$

C_{wp} – critério de Weisz-Prater, []

d - diâmetro do poro, [L]

D_{AB} - coeficiente de difusão do soluto A no solvente B, [L^2/t]

D_{eff} - difusividade efetiva, [L^2/t]

f - fator de correção da normalidade da solução de hidróxido de sódio []

k - constante da taxa de adsorção, eq. 2.3 [$t^{-1/2}$]

k_f – constante da isoterma, eq. 2.1 [$(M/V)^{-n}$]

m - massa de adsorvente, [M]

M1 – cinética de primeira ordem

M2 – cinética de ordem n

M3 – cinética de Langmuir-Hinshelwood (um sítio ativo livre envolvido na reação)

M4 - cinética de Langmuir-Hinshelwood (dois sítios ativos livres envolvidos na reação)

M5 - cinética de Langmuir-Hinshelwood (complexo reversível reagindo com um sítio ativo)

M6 - cinética de Langmuir-Hinshelwood (dois tipos de sítios envolvido na reação)

M_B - peso molecular do solvente B, [M]

M_i - peso molecular do grupo i , [M]

n - constante da isoterma, eq. 2.1 []

n - número de fatores do planejamento experimental, []

P - pressão absoluta, [P]

R - raio médio do adsorvente, [L]

S e S' – sítio ativo livre

T – temperatura, [T]

T - transmitância

t – tempo, [t]

V - volume de solução de hidróxido de sódio, [V]

V_A - volume molar do soluto A, [V]

V_c - volume crítico do soluto, [V]

W_a - massa da amostra de óleo, [M]

W_{od} - massa de óleo usado na diluição, [M]

x - quantidade de adsorvente em percentual, [%]

x - quantidade de substância adsorvida, [M]

x_1 - temperatura, variável do modelo estatístico eq. 3.1 [T]

x_2 - quantidade de adsorvente, variável do modelo estatístico eq. 3.1 [%]

y - temperatura, variável do modelo estatístico eq. 4.7 [T]

ρ_p - densidade da partícula (adsorvente), [M/V]

$-r'_{A(obs.)}$ - taxa de reação observada

\hat{y} - valor médio da resposta do planejamento experimental, concentração de clorofila [M/V]
ou cor vermelho [Lovibond]

θ - ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido, [°]

ρ - densidade do óleo, [M/V]

α - distância entre os pontos do planejamento experimental, []

ϕ - fator de associação do solvente B, []

ε - fração de vazios ou porosidade, [%]

γ - tensão superficial do mercúrio

τ - tortuosidade, []

μ - viscosidade do óleo, [cP]

η_B - viscosidade do solvente B, [cP]

ΔV_i - volume devido à contribuição do grupo i , [V]

RESUMO

Neste trabalho foram realizados ensaios cinéticos de branqueamento de óleo de soja com dois adsorventes comerciais, em diferentes temperaturas e utilizando-se diferentes percentuais de adsorventes. As condições de cada ensaio foram definidas com base num planejamento experimental, o que possibilitou a obtenção de modelos empíricos capazes de prever a concentração de clorofila-A e a cor vermelho da escala Lovibond para óleo de soja branqueado, em função da temperatura e do percentual de terra.

Verificou-se que o adsorvente Tonsil Actisil 220 FF (fortemente ativado) apresentou resultado superior ao Refinol Complex modificado (neutro) quanto à remoção de cor e clorofila do óleo de soja. Esta capacidade de adsorção foi avaliada também em função de propriedades físicas das duas terras.

A análise estatística dos efeitos da temperatura, percentual de terra e tipo de adsorvente mostrou que a concentração de clorofila é mais sensível a variações destes fatores do que a cor vermelho, e que o tipo de adsorvente é o fator que mais influi no branqueamento, seguido pela quantidade de adsorvente e, por último, a temperatura.

Os resultados experimentais foram melhor ajustados por um modelo cinético empírico, baseado no comportamento de remoção e desagregação de partículas coloidais. Observou-se ainda que em certos casos há oscilação de cor durante o ensaio de branqueamento, de acordo com medidas de absorbância realizadas em função do tempo de contato.

1. INTRODUÇÃO

O óleo de soja é muito versátil no que se refere à sua aplicação na alimentação humana, tanto no seu emprego direto (em saladas, frituras, bolos, etc.) quanto na sua utilização como base para formulação de outros produtos industrializados (margarinas, maioneses, etc.). No Brasil, o óleo de soja é o líder, dentre os óleos comestíveis, em produção e consumo. Esta alta produção é motivada pelo alto valor protéico do farelo, que o torna economicamente valioso.

O refino de óleo de soja é de grande importância industrial, pois através de modificações nas características físico-químicas, tais como cor e estabilidade, torna o produto comestível, de aspecto agradável, e de maior durabilidade. Não obstante, existem poucos dados cinéticos reportados na literatura, que permitam uma avaliação do desempenho dos equipamentos de refino sob diferentes condições operacionais.

No reator de branqueamento ocorre a remoção ou destruição dos pigmentos que conferem cor ao óleo, por adsorção destes em argilas naturais ou ativadas com ácido ou termicamente, carvão, sílicas e outros adsorventes. Este equipamento em geral opera sob vácuo e em ambiente de nitrogênio em temperaturas em torno de 100 °C. A quantidade de adsorvente adicionado situa-se na faixa de 0,2 a 1,8 % da massa de óleo no reator.

Para o óleo de soja normalmente é utilizado um tempo de contato de 20 a 30 minutos para o branqueamento, em temperaturas que devem ficar entre 90 e 105 °C. Várias terras comerciais de branqueamento são especificamente projetadas para a remoção mais eficiente de clorofila ao mesmo tempo em que mantêm a eficiência tradicional para a remoção de outros pigmentos. Entre as terras que mais se destacam estão Refinol Soya, Tonsil Actsil 220 FF, Engelhard Nevergreen e F160, Tonsil Optimum FF, Fulmont XMP2 e Galleon DC, às vezes em conjunto com Mizukalife F-1. Dosagens de 0,5 a 1,5% de terra ativada devem ser adequadas aos propósitos normais de branqueamento. O óleo de soja cru contém entre 500 e 3000 ppb de clorofila e seus derivados. A remoção da clorofila se faz necessária não apenas devido à cor mas também porque a clorofila promove a foto-oxidação, o que é indesejável. Quando o óleo de soja é branqueado até o valor 4 para o Vermelho (*Red*) da Escala Lovibond, utilizando-se cubetas de 5¼", ou seja, 4 R (5¼"), após a etapa de desodorização este valor pode cair a 0,5 R (5¼"). Esta queda no vermelho será menos acentuada para óleos extraídos de grãos danificados. Esse tipo de queda acentuada não é observada em outros óleos tais como óleo de semente de algodão e óleo de milho. Para óleos com 0,5 R (5¼") um componente de cor verde é detectável apenas a cerca de 100 ppb de clorofila ou acima. No entanto, muitos refinadores perseguem até menos de 50 ppb a fim de evitar os efeitos pró-oxidantes.

O presente trabalho tem como objetivos:

- avaliar o poder de remoção de pigmentos, de dois adsorventes industriais de diferentes características físicas, durante o branqueamento de óleo de soja, variando-se a temperatura entre 80 e 120 °C e o teor de terra entre 0,3 e 1,7% em peso de óleo;
- através de um planejamento fatorial completo selecionar o melhor adsorvente dentre os dois testados;

- obter correlações entre a concentração de clorofila e a cor vermelho com a absorbância, permitindo a análise de pequenos volumes de amostras de óleo coletadas ao longo do branqueamento;
- verificar a influência da variação da temperatura e dosagens de adsorvente na redução da concentração de clorofila e da cor vermelho e, definir parâmetros de um modelo quadrático que permita prever as características do óleo de soja branqueado em função da temperatura e quantidade de adsorvente empregadas no processo;
- avaliar modelos cinéticos que ajustem os dados experimentais para que se possa prever a velocidade de remoção de pigmentos nas condições operacionais testadas, e determinar as constantes do modelo que melhor se ajuste aos resultados experimentais;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão da literatura sobre processamento de óleos vegetais, destacando-se a etapa de branqueamento e temas relacionados, como adsorventes e pigmentos. É apresentado também um breve histórico do processamento de óleo de soja.

2.1 PROCESSAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos diferenciam-se das gorduras por serem líquidos à temperatura ambiente. Contribuem grandemente na preparação de alimentos, por exemplo, como meio de transferência de calor em frituras, dando textura característica nos processos de cozimento, conferindo sabor e cor aos alimentos, melhorando a aparência e palatabilidade, como fonte de vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos essenciais e de energia para funções orgânicas.

Antes da extração, a matéria prima deve ser preparada por laminação ou extrusão para que se tenha máxima extração do óleo da semente, máxima velocidade de extração e drenagem, retenção mínima de solvente residual e máximo contato entre o material a ser extraído e o solvente. O processo de extrusão é mais eficiente, pois no momento em que ocorre a descompressão do material úmido e quente, a rápida vaporização da água gera uma estrutura porosa com boa permeabilidade e boa resistência mecânica, enquanto que a laminação produz flocos finos também com boa resistência, porém compactos, que exigem um maior tempo de contato com o solvente e favorecem a retenção do mesmo (BARRERA-ARELLANO, 1998).

A extração por solvente se dá por percolação, imersão ou combinação destes dois processos. A velocidade de extração é afetada pelo tipo de preparação da semente, tempo de extração, quantidade e temperatura do solvente. Dentre os equipamentos que podem ser usados para extrair o óleo tem-se o Extrator Allis Chalmers, Hildebrandt, Crown, Lurgi SC e Rotocell (BARRERA-ARELLANO, 1998).

Parte do solvente fica retido no farelo, na micela e nos evaporadores. Decorrente disto tem-se processos de recuperação do solvente de cada uma dessas etapas.

O óleo que sai da extração é denominado “bruto”. Para que este possa ser consumido é necessária a remoção de produtos indesejáveis, gerando então o óleo “refinado”.

O refino do óleo pode ser físico ou químico. Na Figura 2.1 estão apresentados os fluxogramas dos dois processos. A restrição para se utilizar o refino físico (que é mais simples e não consome água com as lavagens) é que o óleo ao sair da degomagem tenha menos de 10 ppm de fosfolipídeos. Nas unidades industriais de óleo de soja, utiliza-se o refino químico, pois o óleo normalmente sai da degomagem ácida com 20 a 30 ppm de fosfolipídeos (BARRERA-ARELLANO, 1998).

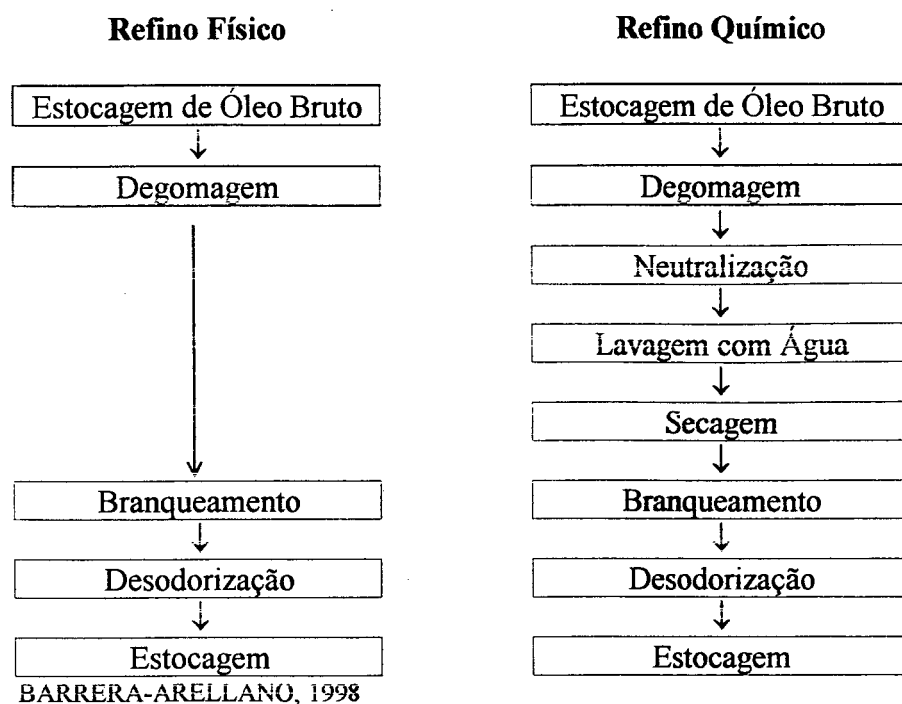


Figura 2.1 – Fluxograma das etapas do refino físico e refino químico de óleos vegetais

2.1.1 DEGOMAGEM

A degomagem tem como objetivo a retirada de fosfolípidos (gomas); deve ser feita imediatamente após a extração para evitar que fosfolípidos hidratáveis reajam com água, proveniente do ar, formando gomas em tanques de estocagem.

Existem quatro tipos de degomagem: a clássica, a ácida, a superdegomagem e a enzimática, sendo as duas primeiras as mais utilizadas. Na Figura 2.2 vê-se o fluxograma da degomagem clássica e o da degomagem ácida, que é o método utilizado no Brasil para óleo de soja quando o teor de fosfatídios não hidratáveis é alto. A eficiência do processo é verificada determinando-se o teor de fósforo no óleo degomado (BARRERA-ARELLANO, 1998).

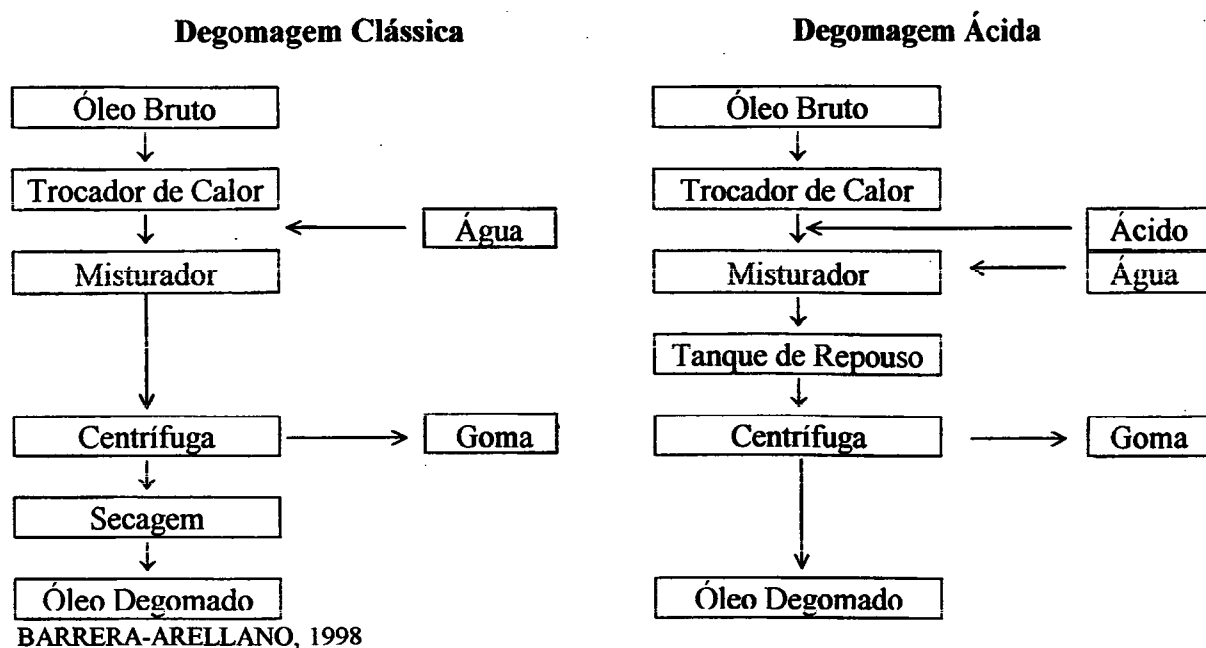


Figura 2.2 – Etapas da degomagem clássica e degomagem ácida

2.1.2 DESACIDIFICAÇÃO

A desacidificação é formada pelas etapas de neutralização, lavagem e secagem as quais são responsáveis pela remoção de ácidos graxos livres (AGL).

Na neutralização, representada na Figura 2.3 , adiciona-se um álcali que reage com AGL formando sabões solúveis em água.

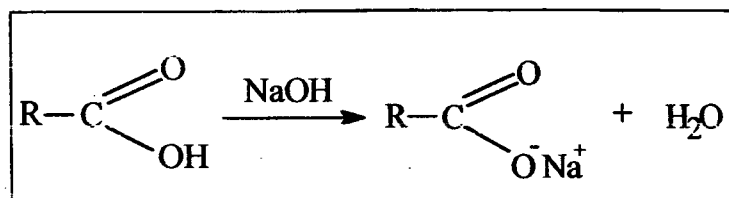


Figura 2.3 - Reação de neutralização de ácido graxo

Nesta etapa ocorrem as maiores perdas de óleo (triglicerídeos) devido a reações indesejáveis de saponificação, conforme Figura 2.4.

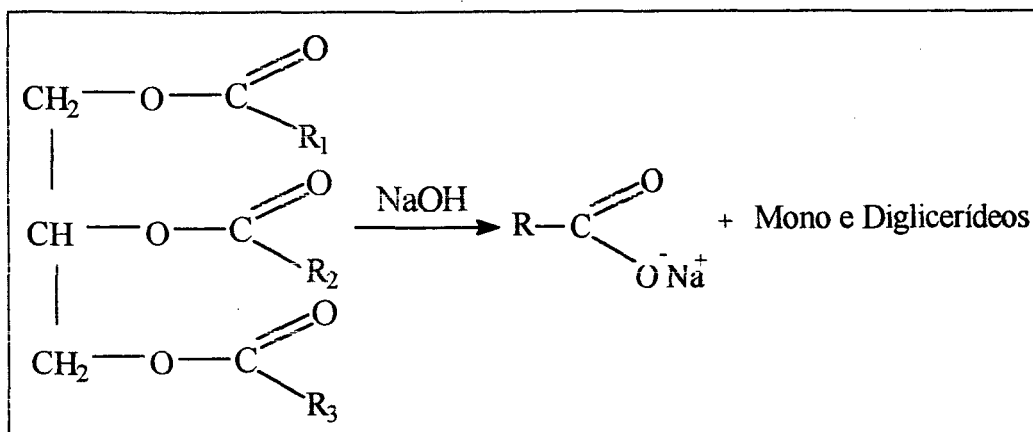


Figura 2.4 - Reação de saponificação de um triglicerídeo

Como os sabões são emulsificantes e tem-se um sistema de óleo, água e sabão, há também a possibilidade de perda de óleo por formação de emulsões.

BARRERA-ARELLANO (1998) recomenda o uso de valores médios de temperatura, concentração da solução de NaOH e tempo de contato, pois valores altos favorecem a saponificação de triglicerídeos e valores baixos favorecem a formação de emulsões.

A lavagem serve para separar o óleo e o sabão. Deve-se utilizar 15% de água a 93 °C (BARRERA-ARELLANO, 1998), sendo esta necessariamente isenta de Ca⁺⁺ e Mg⁺⁺ pois estes formam sabões insolúveis em água e que, portanto, não serão removidos. No final da lavagem, o teor de sabão no óleo deve ser inferior a 20 ppm, para que as outras etapas do refino sejam capazes de produzir um óleo final refinado isento de sabão.

Após a adição da água, segue-se a mistura e posterior centrifugação, completando assim a etapa de lavagem; pode-se ter até duas lavagens consecutivas.

2.1.3 BRANQUEAMENTO

O branqueamento (*bleaching*) ou clarificação visa a remoção ou destruição, parcial ou completa, dos pigmentos que conferem cor aos óleos pela adsorção dos mesmos em argilas ativadas com ácido, carvão, sílicas ou outro adsorvente.

Para definir-se o que constitui um tempo de contato adequado entre óleo e adsorvente, deve-se pressupor agitação suficiente. Agitação excessiva desperdiça energia e pode aumentar a incorporação de ar. É provável que os pigmentos sejam adsorvidos nos primeiros 5 minutos, e que depois de 15 minutos o efeito adicional seja pequeno. Um aumento na temperatura acelera a adsorção inicial. É interessante observar que um tempo de contato no branqueador superior a 30 minutos favorece a reversão da cor (PATTERSON, 1992).

O nível de ferro do óleo comestível deve ser inferior a 0,1 mg/kg. No refino químico chega-se a este nível durante a desacidificação, porém no refino físico a remoção de ferro dá-se durante o branqueamento, sendo auxiliada por um pré-tratamento ácido anterior à adição da terra. A concentração final máxima de fósforo deve ser de 2 ppm. Para chegar-se a este nível através do branqueamento a quantidade de terra deve ser superior à necessária para remover os contaminantes que dão cor ao óleo. Para a remoção de fosfolipídeos bem como de metais pesados deve-se considerar etapas anteriores ao branqueamento (refino alcalino, pré-tratamento ácido) ou um adsorvente mais adequado (MAG, 1994).

Quanto à concentração de AGL, aparentemente diferenças na dose de terra e no tempo de contato têm pouco ou nenhum efeito, porém a temperatura do branqueamento pode causar um aumento significativo da concentração de AGL; já a concentração de tocoferol é diminuída com o aumento da dose de terra e da eficiência da mesma (MAG, 1994).

Nas condições do processo, ocorrem reações secundárias indesejáveis tais como oxidação, isomerização e polimerização que são catalisadas pela terra. Estas podem ocasionar mudanças significativas na qualidade do óleo em alguns minutos. A oxidação é inibida operando-se mediante vácuo, enquanto a isomerização e polimerização são minimizadas limitando-se a temperatura e o tempo de branqueamento (MAG, 1994).

Ao sair do reator de branqueamento o óleo passa por filtro dos tipos tanque ou prensa, sendo o tempo de permanência do óleo variável com o tipo de filtro. Utiliza-se auxiliar de filtração para formação da pré-capa numa proporção aproximada de 10 % da quantidade total de terra de adsorção. Durante a filtração há um tempo de contato adicional entre o óleo e a terra, que ainda possui sítios ativos livres; em função disto, parte da adsorção ocorre fora do reator (HENDERSON, 1998; MAG, 1994).

Os adsorventes não devem ter efeito negativo sobre o meio ambiente. O nível de óleo retido deve ser reduzido ao mínimo possível. Isto é alcançado empregando-se solventes orgânicos e água quente ou uma combinação de ambos. Em alguns casos, também utiliza-se combustão. Atualmente não regenera-se terra de adsorção, porém carvão ativo granular pode ser regenerado e posteriormente reutilizado para outros fins (MAG, 1994).

2.1.3.1 Branqueamento em Batelada

Branqueamento em batelada é o procedimento mais antigo e possivelmente ainda o mais comum, especialmente em instalações menores, por remover pigmentos e outros componentes secundários não desejados de óleos destinados ao uso comestível ou industrial.

Como condições operacionais a serem observadas, segundo PATTERSON (1992), tem-se:

1. O óleo é seco sob vácuo (50 mmHg), a 0,2 %, em peso, de água a uma temperatura de 80 °C.
Um pouco de umidade acelera o processo de branqueamento. Se o óleo branqueado passar por um hidrogenador, o conteúdo de umidade final deve ser inferior a 0,05 % de água para evitar vapor de água excessivo durante a hidrogenação.
2. A válvula de vácuo na coroa do branqueador deve ser fechada, durante a adição do adsorvente, para impedir que parte da terra entre no tubo de vácuo. O tubo de entrada deve imergir algumas polegadas abaixo do nível de óleo para descarregar a terra. Se necessário, adição de terra pode ser feita interrompendo-se o vácuo brevemente.
3. Se, por qualquer razão, uma segunda dose do mesmo ou (normalmente) um segundo adsorvente está sendo usado, um intervalo de 10 min permite que boa parte da capacidade do primeiro seja aproveitada, e isto beneficia o segundo.
4. A temperatura é elevada a 90-105 °C sob contínua agitação e vácuo. Em casos particulares, especialmente para óleos industriais, uma temperatura mais alta pode ser especificada.
5. Um tempo total de contato terra/óleo de 20 minutos antes da filtração deve ser suficiente.
6. Uma temperatura de filtração de no máximo 90 °C é desejável, especialmente para óleos polinsaturados. Novamente, um sistema fechado é empregado como precaução para minimizar a oxidação.
7. Durante o período no qual o óleo atravessa a câmara do filtro prensa, tem-se uma adsorção adicional de pigmento e impurezas. Isto é o chamado branqueamento por efeito prensa. O tempo de contato entre o óleo e a terra no filtro pode ficar em torno de cinco minutos.
8. Considerando-se o branqueamento por efeito prensa, pode-se reduzir a quantia de terra usada conforme o filtro vai ficando cheio. A redução na dose de terra pode chegar a metade da dose padrão inicial. Este procedimento economiza não só terra, mas também reduz a perda de óleo que fica retido na terra.

2.1.3.2 Branqueamento Contínuo

A purificação por adsorção é naturalmente complementar aos passos anteriores de degomagem e neutralização. Como estes, é uma fase pela qual o óleo cru precisa passar em quase todas as aplicações. As vantagens habituais de processo contínuo foram por muito tempo reconhecidas como sendo unidades de funcionamento menores, menos trabalho e melhor controle (PATTERSON, 1992).

O equipamento utilizado é um reator de mistura cilíndrico cuja altura geralmente corresponde a uma vez e meia o diâmetro, sua capacidade é de 5 a 60 toneladas e a velocidade do agitador mecânico é de 20 a 40 rpm. Opera-se sob vácuo absoluto de 10 a 100 mmHg (PATTERSON, 1992; CHAPMAN, 1994). A temperatura do processo situa-se entre 95 e 110 °C. Doses típicas de terra estão entre 0,2 e 1,5 % da massa de óleo (BARRERA-ARELLANO, 1998), sendo estes valores dependentes da qualidade e tipo de óleo.

Não há nenhuma razão tecnológica que justifique, em operação contínua, não se tirar proveito do branqueamento devido ao efeito prensa ou à adição de adsorvente em lotes. Adição automática de terras e outros purificadores pode ser programada de acordo com a situação do filtro.

O procedimento contracorrente tem a vantagem óbvia de que o adsorvente em parte exausto, que já não pode remover pigmento ou outro contaminante do óleo, ainda é capaz de adsorver quantias significativas de um óleo não branqueado; isto é verdade tanto para carvão como para terra. Óleo neutro seco pode passar pelo filtro semi-saturado antes de ser dosado com adsorvente fresco no reator de branqueamento, e então pode ser filtrado em um segundo filtro prensa. No tempo devido este segundo filtro, quando cheio, assume a função do primeiro, e um

terceiro filtro prensa vazio é então usado para a última filtração. O rodízio destes filtros deve permitir amplos intervalos para limpeza. Embora uma redução significativa no uso de terra, 20 a 30 %, pareça possível e tenha-se bons sistemas contra oxidação, este procedimento não teve a atenção merecida pela indústria (PATTERSON, 1992).

2.1.3.3 Branqueamento Térmico

O termo branqueamento térmico refere-se à remoção de pigmento através de calor e não à influência da temperatura em algum outro processo como hidrogenação ou adsorção que também remova cor. Calor suficiente pode remover um pouco de cor, mas pode também promover decomposição de outros componentes como gomas, causando escurecimento do óleo, ou pode promover interação entre componentes que estabilizam ou fixam a cor. De importância particular para processamento de produtos comestíveis, a oxidação pode ser acelerada através de calor; conseqüentemente a estabilidade é prejudicada. Na prática, o efeito do branqueamento térmico é significativo quando carotenos e carotenóides estão presentes (PATTERSON, 1992).

Por outro lado, as clorofilas quase não são termossensíveis como os carotenos. Se, durante o processo, clorofila A perde seu magnésio, ocorre uma troca de verde intenso para o amarelo-esverdeado. Se um óleo contém carotenóides e clorofilas, a temperatura da desodorização destrói muito do componente vermelho-amarelo e permite assim o amarelo-esverdeado da clorofila restante ficar mais visível. Ao mesmo tempo, uma baixa cor vermelha após a desodorização pode estar mascarando a oxidação de componentes que permaneceram no óleo depois do branqueamento, o que afetará a estabilidade futura do óleo. Isto enfatiza a função importante da

adsorção no processo de branqueamento. A qualidade do óleo final, inclusive a cor, é influenciada fortemente pela qualidade do óleo cru original (PATTERSON, 1992).

2.1.3.4 Branqueamento Químico e Efeito da Luz sobre o Óleo

A grande maioria de substâncias químicas usadas em processos de branqueamento químico destroem os pigmentos por oxidação. Logo, estes processos não são satisfatórios para produtos comestíveis pois a estabilidade do sabor é afetada.

A luz ambiente pode fornecer a energia necessária para o início da foto-oxidação que gera produtos capazes de promoverem a auto-oxidação de gorduras, o que resulta num índice de rancidez indesejado. Devido a isto, as indústrias têm interesse em proteger seus produtos comestíveis da luz, especialmente da radiação ultravioleta (PATTERSON, 1992).

ANDERSEN (1962) descreve como óleo de palma, manteiga e outros que contêm alguns pigmentos do tipo carotenóides são branqueados através de luz solar forte e rapidamente desenvolvem um sabor rançoso.

2.1.3.5 Procedimentos em Multiestágios

Considerou-se por muitos anos, a teoria de que a remoção de cor é mais eficiente para uma determinada dose de adsorvente, se a dose é aplicada em vários lotes sucessivos, com uma fase de separação entre cada carga. Isto porque a adsorção ocorre até o equilíbrio entre a concentração de pigmentos na superfície do adsorvente e a concentração no óleo ser alcançado. Expondo o segundo lote de adsorvente com sua superfície livre a um óleo com uma concentração um pouco reduzida de pigmento em função do primeiro tratamento, alcança-se outro equilíbrio, e assim

segue-se a cada porção de adsorvente usada. A expectativa, então, é que a cor final exigida possa ser alcançada com um uso global reduzido de adsorvente, ou que uma cor mais baixa possa ser obtida com o teor original. Quando foram explorados tais procedimentos no passado, o grau de oxidação que surgiu devido provavelmente à manipulação necessária entre fases, ocasionou aumento na cor, fixação da cor existente e/ou diminuição da estabilidade (PATTERSON, 1992).

Outra consideração é que uma dose de adsorvente mais barato pode remover uma quantia significativa de componentes como sabão e gomas que competem com os pigmentos pelos sítios ativos. Assim, pode-se ter uma redução na dose de adsorvente ativado (mais caro), devido a um maior efeito deste na remoção da cor do óleo. Quantias precisas de cada adsorvente e o intervalo entre a adição de um e outro devem ser decididas através de procedimentos experimentais. As vantagens a serem buscadas incluem redução em custo de terra, redução de óleo retido no adsorvente e melhoria na cor final, estabilidade, e teor de AGL.

O adsorvente neutro deve ser selecionado de modo a não introduzir teores maiores de metais pró-oxidantes. Aproveitando-se o efeito prensa, pode ser possível deixar a dose de terra neutra inalterada e gradualmente reduzir a dose de terra ativada.

Esta técnica antiga de um tratamento com duas fases ganhou nova importância com a produção de sílica sintética. Segundo MAG (1994) e BARRERA-ARELLANO (1998) testes realizados com sílica e auxiliar de filtração resultam em compostos que são úteis na adsorção de produtos de oxidação secundária, fosfatídios e sabões. Não se observa uma importante adsorção direta de compostos clorofilóides e carotenóides com algumas destas sílicas, mas a remoção destes mediante o branqueamento posterior com terra ativadas, com boa eficiência para adsorver pigmentos, parece ser mais efetiva devido à maior afinidade de alguns dos contaminantes do óleo com os diferentes adsorventes. No entanto, na maioria dos processos industriais utiliza-se apenas terra ativada pois os benefícios da sílica não superam seu custo.

CHAPMAN (1994) testou sílica acidificada (SA) e terras ácidas tradicionais de branqueamento (ABE) como adsorvente para o branqueamento de óleo de canola, e constatou que o adsorvente SA foi bem mais efetivo que o ABE para remoção de clorofila; no entanto, a cor R/Y (Red/Yellow) resultante foi maior usando SA. Testes com uso de SA seguido da adição de ABE, apresentaram resultados melhores para clorofila, porém R/Y ainda maior que o obtido usando apenas ABE.

2.1.3.6 Branqueamento Atmosférico

Segundo PATTERSON (1992), o emprego do branqueamento atmosférico é limitado a certos produtos não comestíveis. Alguns perigos quanto à qualidade do óleo que surgem do amplo contato com o ar desde a extração até a desodorização, são citados a seguir:

1. Ao final do ciclo de branqueamento os óleos terão perdido parte do antioxidante natural e estarão mais vulneráveis;
2. Terras ativadas são catalisadores pró-oxidantes;
3. A reação entre os óleos polinsaturados e oxigênio dissolvido é extremamente rápida;
4. As taxas de reação dobram para aproximadamente cada 10 °C de elevação na temperatura;
5. A Filtração aberta de óleo comestível depois do branqueamento deve ser evitada, e se o óleo não é coberto com nitrogênio durante o armazenamento, este deve ser inferior a oito horas.

2.1.3.7 O Papel da Umidade no Branqueamento

Umidade no branqueamento pode surgir de três fontes: da terra, do óleo ou adicionada diretamente ao processo. Normalmente, terras ativadas produzidas em climas temperados têm

umidade ao redor de 10 %, mas durante o armazenamento podem alcançar quase 30 %. Terras ativadas, terras naturais e carvão afetados deste modo podem adsorver satisfatoriamente; no entanto, para que o teor de terra seja exatamente o desejado, recomenda-se que o cálculo da quantidade de terra a ser adicionada ao processo seja feito considerando-se este conteúdo de umidade excepcionalmente alto do adsorvente.

Teste com diferentes teores iniciais de água no sistema (umidade no óleo mais umidade na terra, e em alguns casos adição de água) mostraram que o melhor resultado para o branqueamento foi obtido para as condições normais, ou seja, sem adição de água e sem secagem tanto do óleo como da terra (BRIMBERG, 1982).

2.1.4 DESODORIZAÇÃO

A desodorização é a etapa após a qual o óleo torna-se comestível, uma vez que nesta remove-se compostos com gosto e odor indesejáveis, reduz-se o conteúdo de AGL a valores mínimos, melhora-se a estabilidade do óleo destruindo-se os peróxidos e a cor, pela destruição de pigmentos termossensíveis como carotenos, e ainda remove-se compostos sulfurosos de baixa volatilidade considerados “venenos catalíticos” no processo de hidrogenação (BARRERA-ARELLANO, 1998).

A desodorização se dá entre 225 e 260 °C sob pressão absoluta de 2 a 10 mmHg. Sob essas condições evita-se danos aos triglicerídeos mais sensíveis e outros compostos de baixa volatilidade como esteróis e tocoferóis. Utiliza-se vapor d’água ou nitrogênio como gás de arraste. Na Tabela 2.1 apresenta-se o efeito destes na composição do óleo de soja, e na Tabela 2.2 a composição dos destilados.

Tabela 2.1 - Comparação entre a composição do óleo de soja bruto, branqueado e desodorizado

	Bruto	Branqueado	Desodorizado	
			Vapor	Nitrogênio
Acidez, %	1,20	0,25	0,07	0,05
Estabilidade, h	6,7	6,2	6,4	6,9
Índice de Peróxido, meq/kg	30,1	2,8	1,2	1,0
Matéria Insaponificável, %	0,97	0,99	0,62	0,78
Esteróis, mg/100g	348	278	257	258
Tocoferóis, mg/100g	761	579	433	570
Cor, R-Lovibond	7 - 8	2 - 2,5	-	0,4 - 0,8
Clorofila, ppm	800 - 600	0,00 - 0,01	-	-

Fonte: BARRERA-ARELLANO (1998)

Existem vantagens na utilização de nitrogênio tais como a redução do volume de efluente, obtenção de condensados não alterados (N_2 é inerte), menor consumo de água e energia, redução das reações secundárias de hidrólise, menor arraste de óleo neutro, maior eficiência na vaporização dos AGL e aumento do valor do destilado pela maior recuperação de esteróis e tocoferóis.

Tabela 2.2 - Composição dos destilados resultantes da desodorização com vapor d'água ou nitrogênio como gás de arraste

Componente, %	Vapor	Nitrogênio
Hidrocarboneto	5,8	12,3
Ácidos Graxos	34,2	54,1
Triglicerídeos	40,7	9,7
Esteróis	6,7	5,8
Outros (tocoferóis, etc.)	12,6	16,4
Matéria Insaponificável	14,2	21,5

Fonte: BARRERA-ARELLANO (1998)

2.2 ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja é obtido de grãos de soja, *Glycina maxima*, que é cultivada em vários países do mundo, e cuja origem se deu na Ásia Oriental. Os grãos de soja foram processados em óleo e farelo; o óleo foi utilizado predominantemente para fábrica de sabão e o farelo para alimento de gado. A utilização com sucesso na Europa influenciou testes semelhantes nos Estados Unidos, que conduziram ao processamento de grãos de soja importados em 1911 e grãos de soja domésticos em 1915. No entanto, estes testes foram prejudicados devido à falta de experiência de processo e a dificuldade de se obter uma provisão satisfatória de grãos de soja e de desenvolver um mercado para o óleo e o farelo (O'BRIEN, 1998).

O crescimento da indústria de óleo de soja foi influenciado mais pela escassez de óleo e seu custo relativamente alto do que pela necessidade de proteína. Considerando que o óleo era o mais valioso produto de grãos de soja, o farelo foi considerado um subproduto, acarretando no desenvolvimento de novas variedades, com altos conteúdos de óleo (O'BRIEN, 1998). Atualmente inverteu-se esta situação: o óleo passou a ser um subproduto, pois o farelo de soja é rico em proteínas, daí seu alto valor comercial e grande produção. Para que o farelo conserve-se por mais tempo é desejável um teor baixo de óleo no mesmo; isto é obtido com um processo eficiente de extração (BARRERA-ARELLANO, 1998).

Nos anos vinte, o óleo era principalmente usado para produtos não comestíveis como sabões, pinturas, e verniz. O uso de óleo de soja em indústrias de alimentos só foi aceito após se resolver o problema de estabilidade e sabor causado pelo alto conteúdo de ácido graxo linoleico, através da etapa de hidrogenação.

A produção de óleo de soja cresceu de 150.000 toneladas em 1938 para 650.000 toneladas em 1945, apesar das deficiências de sabor e odor, principalmente por causa da escassez devido à

Segunda Guerra Mundial. Neste período, produtores alemães desenvolveram um processo para evitar a reversão do óleo, envolvendo muitas lavagens com água; o processo alemão incluía ainda a adição de ácido cítrico ao óleo desodorizado para eliminar traços de metais. Atualmente o ácido cítrico ainda é o mais popular desativador de metal (O'BRIEN, 1998).

O sabor do óleo de soja pode ser arruinado pela presença de traços de metais como 0,5 ppm de ferro e 0,01 ppm de cobre, enquanto outros óleos e gorduras comestíveis podem tolerar cobre e ferro em partes por milhão (ppm). Esta constatação promoveu modificações no processamento como a remoção de válvulas de metal e o emprego de desodorizadores de aço inoxidável. Outra precaução efetiva foi usar gás inerte a altas temperaturas em todos os passos críticos do processo, incluindo empacotamento (O'BRIEN, 1998).

Óleo de soja para saladas com linolênico reduzido foi introduzido no mercado americano nos anos 60. Este produto era ligeiramente hidrogenado e subsequente "winterizado" para remover as altas frações desenvolvidas durante a hidrogenação. Na década de 70, melhorias no processo de óleo de soja produziram um óleo refinado, branqueado e desodorizado (HWD) que era mais aceito pelos usuários industriais e, quando apresentado para o mercado de varejo nos anos 80 rapidamente, substituiu os óleos para salada hidrogenados, winterizados, e desodorizados (O'BRIEN, 1998).

O óleo de soja tornou-se um óleo vegetal comestível popular, devido às suas qualidades nutricionais, abundância, valor econômico, e larga aplicabilidade na formulação de outros produtos. Sua utilização quase triplicou nos últimos 45 anos, aparentemente devido ao reconhecimento destes atributos pela indústria de alimentos.

O óleo de soja é muito versátil no que concerne ao processamento e formulação de produtos devido a características como baixa perda durante o refino; é um óleo de salada natural, tem pigmentos sensíveis ao calor que durante a desodorização passam para uma cor vermelha

menor do que 1,0 Lovibond, desenvolve cristais grandes facilmente filtrados quando parcialmente hidrogenados ou fracionados, tem um valor de índice de iodo alto (ver apêndice A) que permite seu uso como base para uma grande variedade de produtos hidrogenados, e seu conteúdo de ácidos graxos essenciais é alto (O'BRIEN, 1998).

2.3 ANÁLISES DE ÓLEOS

Existem várias análises que podem ser feitas em óleos. Consistem em procedimentos usados como rotina para compra e venda, controle de processos e especificações de qualidade. A Tabela 2.3 resume os principais métodos recomendados para a análise de óleos.

Tabela 2.3 Métodos oficiais para análises de óleos

Análise	Método
Teor de Matéria Insaponificável - TMI	AOCS Ca 6a-40
Índice de Refração	AOCS Cc 7-25
Índice de Saponificação	AOCS Cd 3-25
Índice de Iodo	AOCS Cd 1b-87
Densidade	AOCS Cc 10a-25
Composição de Esteróis	HPLC, Cromatografia Gasosa
Composição Triglicéridica	HPLC, Coluna RP18
Teor de Ácidos Graxos Livres	AOCS Ca 5a-40*
Extinção Específica	AOCS Ch 5-91*
Cor	Lovibond AOCS Cc 13b-45
Clorofila	Espectrofotômetro AOCS Cc 13d-55*
Índice de Peróxido - IP	AOCS Cd 8-53*
Índice de Anisidina - An	DFG C-VI-6e, AOCS Cd 18-90*
Estabilidade Oxidativa	AOM-AOCS Cd 12-57, OSI-AOCS Cd 12b-92, Rancimat - AOCS
Composição de Ácidos Graxos	AOCS Ce 1-62
Umidade	Karl Fischer

Fontes: BARRERA-ARELLANO (1998)

*AOCS (American Oil Chemist's Society) Official Method

2.3.1 COR

A cor está relacionada à quantidade de pigmentos presentes no óleo tais como carotenos, xantofilas, clorofilas e produtos de degradação de proteínas e carboidratos. Os principais métodos para medição da cor são através do aparelho Lovibond ou de espectrofotômetro.

Antes de medir-se a cor do óleo cru, deve-se remover umidade e impurezas. Para tanto seca-se o óleo com sulfato de sódio anidro, e logo após filtra-se por papel, retendo-se partículas com diâmetro entre 2,5 a 5,0 μm .

O método mais utilizado para medir-se cor, conhecido como método Lovibond, consiste na comparação visual de amostras de óleo contidas numa cubeta de 1" ou 5¼" com a combinação de padrões de vidro nas cores amarelo (Y) e vermelho (R). São mais facilmente diferenciados óleos com cor igual ou abaixo de 3R. Leituras demoradas (muito acima de 10 segundos) cansam a vista, e se a combinação não for obtida, o teste deve ser repetido após alguns minutos (PATTERSON, 1992).

Quando a razão Y/R for igual a 10, recomenda-se que a leitura seja feita por mais de uma pessoa para diminuir o erro individual. Grandes quantidades de pigmentos verde e marrom no óleo resultam em leituras menos confiáveis (PATTERSON, 1992).

Para eliminar o erro humano desenvolveu-se um aparelho automático no qual três feixes de luz colorida passam através do óleo e são detectados por uma célula fotoelétrica. Dois feixes avaliam o vermelho e amarelo, enquanto o outro é o feixe de referência que compensa erros como variação na intensidade da luz e presença de impurezas. No entanto, num comprimento de onda em que presenças de cor verde ou azul possam interferir na leitura, e como o feixe de referência não compensa estas presenças, a precisão nos resultados de vermelho e amarelo pode ser afetada. Colorímetros automáticos são comprovadamente úteis para uso industrial em óleos parcial ou

totalmente processados onde as cores são mais claras, e raramente possuem matiz verde ou azul, mas para óleos crus com uma maior variedade de cores estes instrumentos podem ser menos apropriados. Os valores lidos no equipamento automático são maiores que os do método manual, mais especificamente quando o óleo é escuro, mas esta diferença pode ser corrigida por metodologia aprovada pela *American Oil Chemist's Society* (AOCS). Este equipamento também pode ser utilizado para determinar-se os teores de carotenos e clorofilas.

O sistema espectrofotométrico é outra alternativa para evitar-se a dependência do operador. Para óleos de algodão, amendoim e soja efetua-se as leituras de absorbância a 460, 550, 620 e 670 nm a 25-60 °C, sendo que os valores podem ser convertidos à escala Lovibond pela fórmula definida na norma AOCS Cc-50. Segundo De MARCHI (1998), pode-se fazer as leituras de absorbância a 420 e 520 nm, sendo que a 420 nm tem-se uma avaliação melhor do efeito do tipo de adsorvente usado no branqueamento, pois neste comprimento a variação entre os valores é maior do que a 520 nm.

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção depende especialmente da existência de uma diferença eletrostática entre o adsorvente e os compostos a serem removidos, mas também de propriedades da terra ativada que podem sofrer alterações durante o processo tais como área superficial, sítios ativos, tamanho do poro, acidez e umidade.

2.4.1 ADSORÇÃO FÍSICA E QUIMISORÇÃO

Moléculas de soluto que reduzem a tensão superficial se concentram na interface entre um sólido e uma solução e tendem a ser adsorvidas pelo sólido.

Forças fracas atraem as moléculas de soluto para a superfície sólida. Estas forças fracas são chamadas de forças de van der Waals e promovem uma adsorção física. Um outro tipo de adsorção, que depende de forças de atração de substâncias químicas, que ocorrem entre a superfície e os gases circunvizinhos ou moléculas de soluto em um líquido circunvizinho, é a chamada quimisorção. É menos comum que a adsorção física, e quando presente, o calor de sorção pode ser dez ou mais vezes maior (PATTERSON, 1992).

Tem-se indicações que o branqueamento com terras ativadas se dá em parte por um mecanismo de troca iônica. No branqueamento de gorduras e óleos com adsorventes como terras, carvão e sílica especial, forças de van der Waals e forças químicas podem ter lugar. Deste modo, o progresso da adsorção depende do adsorvente, da natureza do componente a ser removido e das condições do contato entre eles. Deve-se considerar como condições mais adequadas aquelas que além do efeito favorável de remoção de cor, sabão, gomas e outros, não danifiquem o óleo. O custo é outro aspecto que deve sempre ser levado em consideração, além da eficiência técnica. As exigências quanto ao adsorvente podem variar consideravelmente de um óleo para outro (PATTERSON, 1992).

2.4.2 EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A ADSORÇÃO

A temperatura é um dos vários fatores que afetam o fenômeno da adsorção. Deve-se distinguir entre o efeito de uma elevação na temperatura sobre o processo de adsorção e a possível destruição, formação ou estabilização de cor causada por fatores independentes do calor.

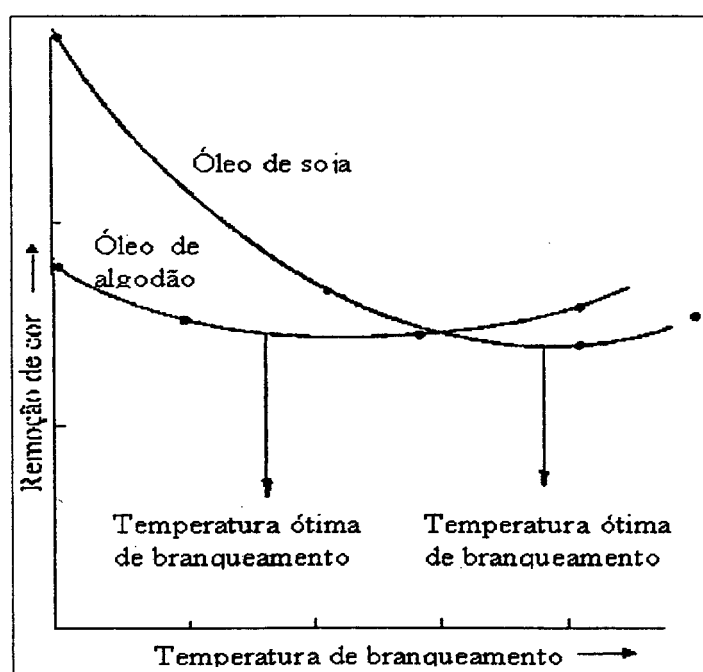
Para adsorção física simples, sobre uma superfície prontamente acessível, temperaturas inferiores a 100 °C provavelmente favorecem uma condição de equilíbrio na qual uma quantia maior de pigmento, ou outro adsorbato é retido. Com temperaturas superiores a 100 °C, forças de van der Waals são rompidas, porém tem-se uma certa compensação devido à diminuição da viscosidade do óleo e à expansão dos poros que permite melhor acesso à superfície da terra. Como, para quimisorção, o emprego de temperaturas mais altas ajuda a ativar os sítios, e a destruição química de pigmento é catalisada pelo adsorvente ácido, este passa a ser um fator importante para temperaturas acima de 120 °C. Quando a temperatura é elevada para 160 °C podem ocorrer alterações na estrutura de ácidos graxos polinsaturados (PATTERSON, 1992).

PATTERSON (1992) relata estudos nos quais o branqueamento atmosférico de óleo de algodão e óleo de soja neutralizados alcançaram a remoção máxima de cor entre 118 e 132 °C. Terras ativadas comerciais tiveram melhor desempenho na faixa de 100 a 106 °C. O uso de temperaturas acima de 106 °C com ar dobrou a ação pró-oxidante das terras ativadas.

Adsorventes contendo uma proporção alta de sílica alcançam sua capacidade máxima de remoção de cor quando aquecidos a 200 °C; evidentemente, estes não apresentam ação pró-oxidante. Para branqueamento de óleo comestível consegue-se bons resultados usando vácuo e temperaturas entre 95 e 105 °C. Se remoção de cor é o único critério analisado, uma terra neutra

pode ser mais efetiva que uma terra ativada. Isto se aplica a gorduras que contenham pigmentos como carotenóides, mas não para a remoção de clorofilas (PATTERSON, 1992).

RICHARDSON (1978) sugere como temperatura para branqueamento a vácuo de óleo de soja 82 °C e para branqueamento atmosférico 104 °C, e demonstra o efeito do aumento da temperatura como pode ser visto através da Figura [Erro! Vínculo não válido.](#). Mesmo sem uma escala definida, fica evidente o comportamento favorável até uma certa temperatura, a partir da qual observa-se prejuízo à cor do óleo.



Fonte: Richardson (1978)

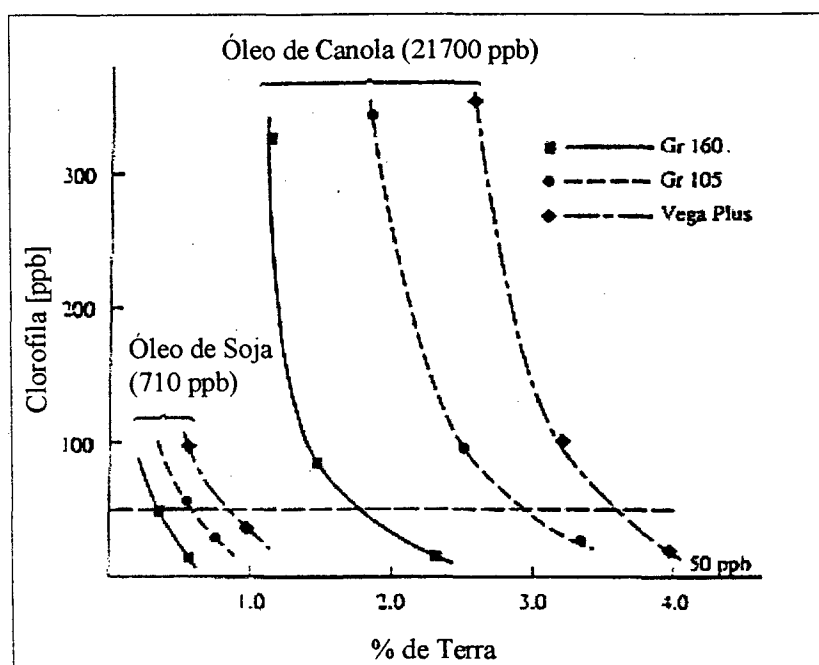
Figura 2.5 – Efeito de diferentes temperaturas sobre a remoção de cor

2.4.3 DOSAGEM DE TERRA

Podem ocorrer diferenças significativas quando deseja-se a remoção ou destruição de outros componentes, que não pigmentos; por exemplo, uma sílica que é altamente eficiente removendo gomas e sabão pode ser inútil para remoção de clorofila. Um adsorvente deveria ser

escolhido para uso industrial em função do resultado de um teste prático nas mesmas circunstâncias em que será empregado, mas o rotineiro é estabelecer um padrão para cada tipo de óleo e utilizá-lo sempre. Deste modo, a dosagem utilizada pode não ser a mais adequada para um determinado lote de óleo, gerando assim desperdícios de terra (PATTERSON, 1992).

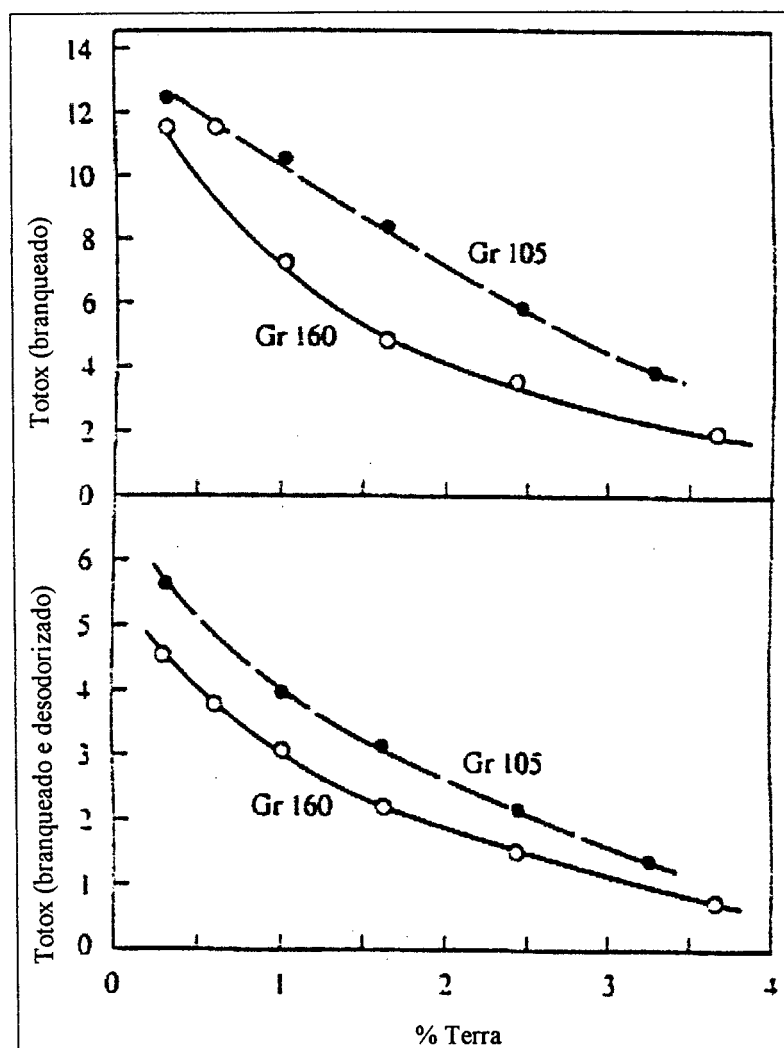
Na Figura 2.6 são apresentadas isotermas de adsorção de clorofila de óleo de soja e óleo de canola para três adsorventes diferentes. Para reduzir-se a concentração inicial de óleo de soja (710 ppb) a 50 ppb, foi necessário aproximadamente 0,5 % de terra, enquanto que para o óleo de canola foi necessário em torno de 1,8 % de adsorvente, para atingir-se o mesmo teor de clorofila, isto porque a concentração inicial de clorofila no óleo de canola (21700 ppb) era muito superior a do óleo de soja (PATTERSON, 1992).



Fonte: PATTERSON (1992)

Figura 2.6 - Efeito da dosagem de terra sobre a concentração de clorofila no óleo de soja e óleo de canola

Segundo PATTERSON (1992), como a adsorção de pigmentos é preferida em relação à adsorção de aldeídos, pelas terras, pode ocorrer que numa dosagem onde são removidas cores a níveis aceitáveis, o óleo tenha ainda uma estabilidade oxidativa pobre. No entanto, a estabilidade pode ser em parte corrigida durante a desodorização, como se vê na Figura 2.7, ao comparar-se os valores Totox (que mede o grau de estabilidade do óleo) do óleo branqueado com os do óleo branqueado e desodorizado, usando-se várias dosagens de dois adsorventes diferentes.



Fonte: PATTERSON (1992)

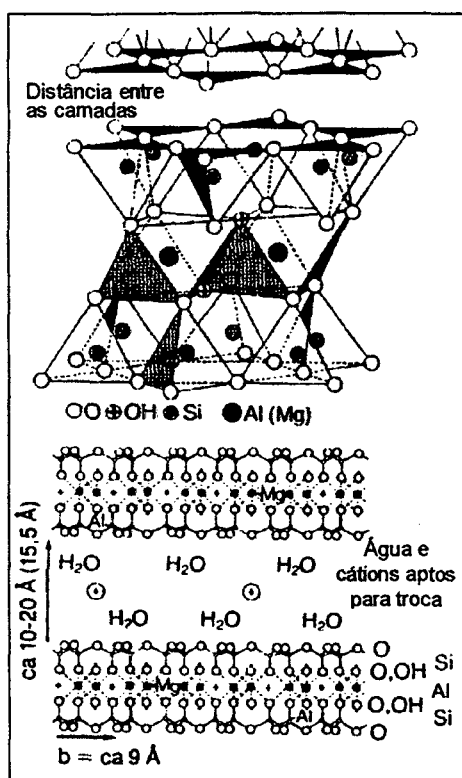
Figura 2.7 – Efeito do percentual de terra sobre a estabilidade do óleo de soja branqueado e do óleo de soja branqueado e desodorizado para dois adsorventes distintos

Embora não apareça na Figura 2.7, sabe-se que doses excessivas de terra ativada podem diminuir o conteúdo de tocoferol do óleo a um valor tal que a resistência natural do óleo à oxidação fique prejudicada (PATTERSON, 1992).

2.5 ADSORVENTES

Terras empregadas no branqueamento são provenientes de depósitos de argila mineral, que para serem utilizadas passam por um processo de secagem, moagem e peneiramento afim de obter-se partículas na faixa de tamanho desejadas (PATTERSON, 1992). O controle de qualidade das terras deve ser realizado pelos métodos de análise térmica (ATD), difração de raios X (DRX), refração infravermelha (IR), absorção de N_2 , e absorção de pigmentos (SARIKAYA, 1994).

Em quase todo o mundo são encontrados depósitos de diferentes formas de argila mineral, geralmente perto da superfície e em veios acima de 4,5 m de espessura. Pelo menos 85 % deste material consiste de formas de um silicato de alumínio conhecido como montmorilonita. Este é caracterizado por sua estrutura em três camadas, unidas por forças eletroquímicas, sendo a central composta de alumina (estrutura octaédrica) e as outras duas de sílica (estrutura tetrahédrica), conforme esquema apresentado na Figura 2.8. Um íon de Mg^{2+} ou Fe^{2+} pode ser substituído por um de Al^{3+} na camada central originando uma fraca disseminação de carga eletronegativa que pode ser neutralizada pela inserção de cátions (Ca^{2+} , Na^+ ou K^+). Como a atração entre as cargas das camadas e intercamadas é fraca pode haver expansão entre elas, aumentando a área superficial interna e facilitando a troca destes cátions por outros. Devido a esta característica, estes materiais são usados como agente floculante, na clarificação de óleos e gorduras, como catalisadores em reações orgânicas, entre outras funções (PATTERSON, 1992).



Fonte: Fat Sci. Technol 95: (9) 321-325, 1993

Figura 2.8 - Estrutura cristalina das montmorilonitas

2.5.1 ACIDEZ DOS ADSORVENTES

A eficiência na adsorção e a área superficial das terras podem ser aumentadas ativando-as com ácido (HCl ou H_2SO_4) até um limite máximo, quando então ambas começam a diminuir. No entanto, há casos em que mesmo após a área começar a reduzir tem-se ainda um acréscimo na eficiência (PATTERSON, 1992).

O processo de ativação consiste em misturar a terra com uma proporção pré-determinada de água e ácido, sendo então, sob agitação, aquecida próximo ao ponto de ebulição por algumas horas, de acordo com a qualidade do produto desejado e da argila. A seguir, procede-se a lavagem até alcançar-se a acidez residual apropriada. A terra então é seca, moída, pesada e empacotada.

Quando um pigmento característico de óleo entra em contato com uma terra ativada, os cátions dos sítios fortemente ácidos estão disponíveis para doar um próton às moléculas de pigmento formando um cátion orgânico. A molécula de pigmento fica aderida à superfície da terra por uma atração eletrostática. A interação total só ocorre se os canais ou poros que conduzem aos sítios ativos no interior da argila possibilitarem uma fácil passagem das moléculas de pigmentos, pois a área superficial externa corresponde a um pequeno percentual da área total disponível na partícula de adsorvente (PATTERSON, 1992).

2.5.2 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DA ARGILA

Quanto menor as partículas, maior e mais rápida é a adsorção de clorofila. Como a área superficial exposta ao óleo é maior (para a mesma base mássica), mais moléculas de clorofila podem se difundir e adsorver nas partículas pequenas do que nas médias ou grandes. Portanto, para uma mesma quantidade de clorofila removida, a massa necessária de argila será menor para argilas com partículas menores, para o mesmo tempo de contato no reator. O mesmo fenômeno é observado para corpos vermelhos e amarelos do óleo (HENDERSON, 1997).

Ao sair do reator a argila é retida no filtro prensa por onde passa o óleo, permitindo assim um tempo adicional de contato, o que possibilita a contínua remoção de clorofila (efeito prensa). Se a cada filtração o filtro for esvaziado, a argila com partículas menores será mais eficiente, mas o comum é se fazer várias filtrações para depois limpar o filtro, e neste caso a argila com partículas maiores terá, após a primeira filtração, uma eficiência melhor, pois suas partículas grandes terão tempo para adsorver a clorofila no chamado efeito prensa (HENDERSON, 1997).

2.5.3 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DOS POROS DA ARGILA

Para terras ativadas, carvão e sílicas sintéticas a área interna de poros é muito mais importante que a área superficial externa das partículas. O acesso à superfície interna deve ser adequado ao tamanho das moléculas de pigmentos. Pode-se utilizar a isoterma de Freundlich, Equação 2.1, para relacionar a concentração de soluto na superfície do adsorvente com a concentração de soluto na solução (PATTERSON, 1992; PROCTOR & TORO-VAZQUEZ, 1996),

$$\frac{x}{m} = k_f C^n \quad (2.1)$$

onde x é a quantidade de substância adsorvida no equilíbrio e m é a massa de adsorvente; C é a concentração na solução e k_f e n são constantes da isoterma. A constante k_f é diretamente proporcional à capacidade da terra de remover clorofila. Em geral um valor alto de k_f é sempre desejado, pois indica a capacidade de clarificar o óleo a uma baixa concentração residual de pigmentos. Um valor alto de n também é benéfico, pois refere-se à habilidade de eficientemente reter pigmentos de um óleo escuro.

A distribuição de volume de poros do sólido pode ser determinada por porosimetria de mercúrio. Este método consiste na penetração de mercúrio nos poros do adsorvente, através da aplicação de uma pressão externa, sendo a dificuldade de penetração inversamente proporcional ao tamanho dos poros. Considerando poros cilíndricos, a relação entre pressão e tamanho dos poros é dada pela Equação 2.2,

$$d = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (2.2)$$

onde d é o diâmetro do poro, γ é a tensão superficial do mercúrio, θ o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido e P é a pressão absoluta. O volume dos poros é determinado em função do volume de mercúrio penetrado a várias pressões (BARRICHELLO, 1995).

2.6 PIGMENTOS

Os carotenos (classificados por SARIKAYA (1994) em hidrocarbonetos, xantofilas, carotenóides, ácidos, e ésteres xantofílicos), cujas cores variam do amarelo ao vermelho forte, assim como as clorofilas (de cor verde), segundo HASTERT (1998) não são prejudiciais à saúde nem afetam a estabilidade do produto final. No entanto, paralela à redução visual destes pigmentos ocorre a remoção ou redução de impurezas não visíveis mas que podem afetar negativamente a estabilidade do óleo e o desempenho do catalisador durante a hidrogenação.

Os carotenos presentes no óleo de soja, sendo o principal dentre eles o β -caroteno, cuja estrutura é apresentada na Figura 2.9, são removidos por adsorção, e também pela exposição a altas temperaturas como as da desodorização. No entanto, os pigmentos verdes como a clorofila A, Figura 2.10, não têm esta característica, sendo por isso o principal foco de interesse na redução da cor do óleo durante o branqueamento (HASTERT, 1998).

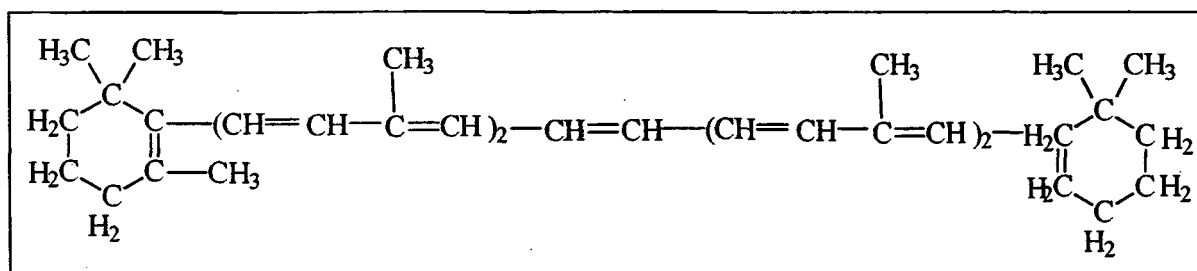


Figura 2.9 – Estrutura molecular do β -caroteno

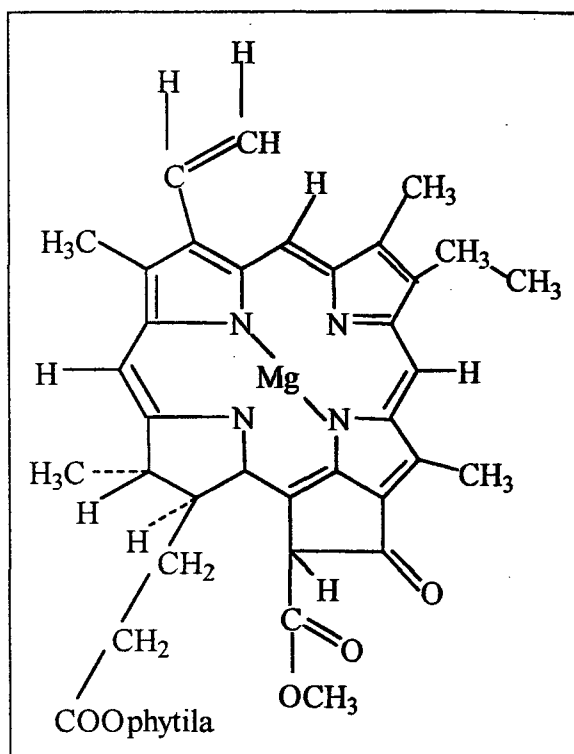


Figura 2.10 – Estrutura molecular da clorofila A

O radical phytyla que aparece na Figura 2.10 e que também está presente na molécula de clorofila B é apresentado em detalhe na Figura 2.11.

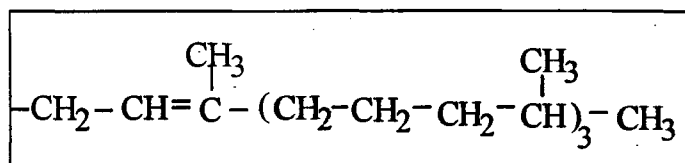


Figura 2.11 – Estrutura do radical Phytyla

Com o aumento da dose de terra usada no branqueamento pode-se processar óleos de qualidade inferior à média, obtendo-se um produto final de qualidade adequada. Da mesma forma, problemas resultantes de um refino ineficiente, principalmente neutralização e lavagem, podem ser corrigidos mediante alterações das condições da clarificação (HOWES et al, 1994).

2.7 MECANISMO DE REMOÇÃO DE PIGMENTOS POR ADSORÇÃO

Segundo MOKAYA et al. (1994), o mecanismo de adsorção de clorofila em terras ácidas, bem como a relação entre as propriedades físico-químicas das terras e a eficiência de adsorção observada, têm sido objetos de estudo de vários pesquisadores. No entanto, a identificação exata dos sítios ativos específicos envolvidos e as mudanças na molécula de clorofila resultantes da adsorção não foram ainda explicados.

O branqueamento de óleo de colza foi estudado por BRIMBERG (1982), que propôs um modelo empírico, Equação 2.3, para descrever a cinética de branqueamento. Este modelo considera a remoção de pigmentos de óleos vegetais por adsorção em terras ativadas, similar à floculação de colóides, e ainda que a cinética de remoção de clorofila é idêntica à cinética de remoção de carotenos.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k\sqrt{t} \quad (2.3)$$

Na Equação 2.3 C é a concentração de pigmento na solução no tempo t , C_0 é a concentração inicial e k é a constante da velocidade de adsorção.

A Equação 2.3 foi aplicada com sucesso por TOPALLAR (1998) em seu estudo sobre branqueamento de óleo de girassol, por BRAT & ZAJIC (1992) para óleo de colza e por NAGY (1988) em micela de óleo de colza, sendo também citada por MAG (1994) como modelo a ser empregado no branqueamento de óleos vegetais em geral.

Como foi exposto anteriormente, o mecanismo de adsorção de pigmentos ainda não foi explicado; no entanto, também não foram citados os modelos utilizados nas tentativas de ajuste dos dados experimentais. Na Tabela 2.4 apresentam-se alguns modelos clássicos de cinéticas que poderiam descrever o branqueamento de óleos vegetais.

Tabela 2.4 – Modelos clássicos de cinéticas

Modelo	Equação	Considerações
M1	$-r_A = kC_A$	Cinética de 1ª ordem
M2	$-r_A = kC_A^n$	Cinética de ordem n
M3	$-r_A = \frac{kC_A}{1 + KC_A}$	Cinética de Langmuir-Hinshelwood $A + S \leftrightarrow A \cdot S$ $A \cdot S \rightarrow AS$
M4	$-r_A = \frac{k\sqrt{C_A}}{1 + \sqrt{KC_A}}$	Cinética de Langmuir-Hinshelwood $A_2 + 2S \leftrightarrow 2A \cdot S$ $A \cdot S \rightarrow AS$
M5	$-r_A = \frac{kC_A}{(1 + KC_A)^2}$	Cinética de Langmuir-Hinshelwood $A + S \leftrightarrow A \cdot S$ $A \cdot S + S \rightarrow AS + S$
M6	$-r_A = \frac{kC_A^2}{(k' + KC_A)^2}$	Cinética de Langmuir-Hinshelwood $A + S \leftrightarrow A \cdot S$ $A + S' \leftrightarrow AS'$ $A \cdot S + AS' \rightarrow AS + AS'$ $C_S = nC_{S'}$

Nas cinéticas de Langmuir-Hinshelwood, S representa um sítio ativo livre; A, o pigmento a ser adsorvido, A·S o complexo reversível formado entre o pigmento e o sítio ativo e AS representa o complexo irreversível formado pela adsorção do pigmento (PROCTOR & TORO-VAZQUEZ, 1996).

No modelo M3, considera-se que uma molécula de pigmento forma um complexo reversível com um sítio ativo, para depois ocorrer a adsorção irreversível, enquanto que o modelo M5 baseia-se numa reação de superfície na qual o pigmento fracamente adsorvido (A·S), interage com um outro sítio antes de formar o complexo irreversível.

Para o modelo M4, supõe-se que uma molécula A_2 formada por dois compostos iguais forma dois complexos reversíveis, ocupando dois sítios, e que então em cada complexo isolado o pigmento fixa-se irreversivelmente.

O modelo M6 considera um mecanismo no qual a adsorção ocorre em dois tipos diferentes de sítios, S e S'. A equação foi desenvolvida supondo-se que a concentração de sítios S é diretamente proporcional à concentração de sítios S'.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais envolvidas no branqueamento em batelada, e as análises utilizadas para caracterização do óleo e dos adsorventes estudados. Reporta-se também, o modelo de planejamento experimental utilizado e a relação dos ensaios realizados nas condições indicadas pelo planejamento.

3.1 EQUIPAMENTOS

O aparato utilizado, como pode ser visto em detalhe na Figura 3.1 , consiste num balão de vidro de 1000 mL de três bocas, uma para o agitador mecânico (marca Quimis, modelo Q235.2), outra para um termômetro de vidro, entrada de nitrogênio e coleta de amostras, e a última para linha de vácuo, fornecido por uma bomba de vácuo (J/B, modelo DV-200N-250), de sete pés cúbicos por minuto. O balão contendo o óleo neutro é colocado numa manta de

aquecimento (Quimis, modelo 321 A 25), onde mantém-se constante a temperatura durante o experimento.

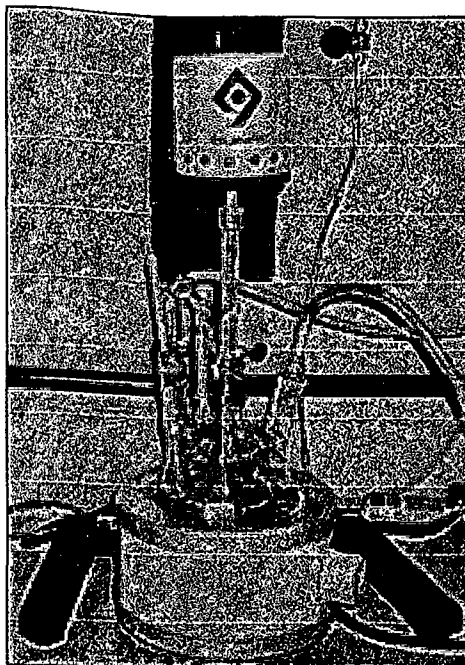


Figura 3.1 - Reator de branqueamento laboratorial

A Figura 3.2 mostra o conjunto dos equipamentos utilizados nos ensaios de branqueamento, cujo esquema é apresentado na Figura 3.3. A parte superior do balão é coberta com papel alumínio, procedimento adotado nos ensaios para evitar o contato com a luz e para diminuir as perdas de calor.

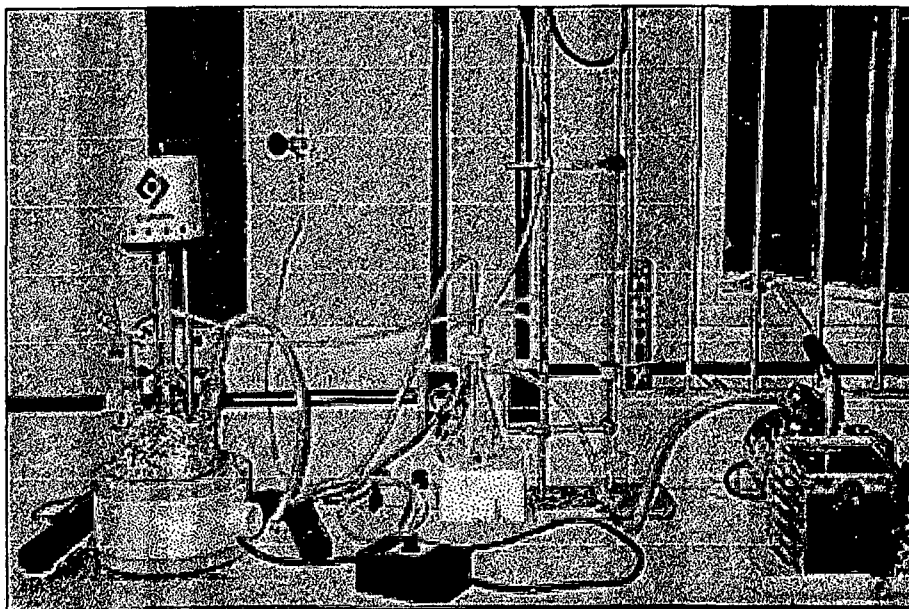


Figura 3.2 - Equipamentos utilizados nos ensaios de branqueamento

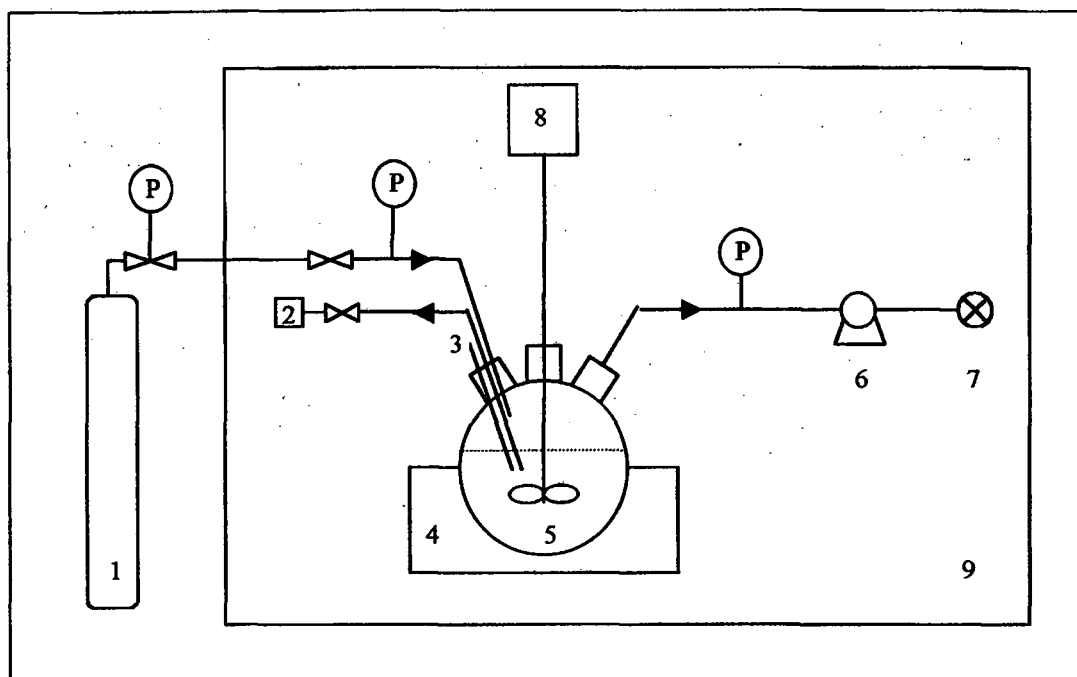


Figura 3.3 - Esquema do processo experimental de branqueamento. (1) cilindro de nitrogênio; (2) coletor de amostras; (3) termômetro de vidro; (4) manta térmica; (5) reator; (6) bomba de vácuo; (7) exaustor; (8) agitador mecânico; (9) capela.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método oficial da AOCS, para avaliação e comparação de terras de branqueamento e outros adsorventes (AOCS-Cc8f-91), estabelece o seguinte procedimento para o ensaio de branqueamento: o óleo deve ser seco a 60 °C por 15 minutos sob vácuo; interromper o vácuo com nitrogênio para adição da terra e, então, com o vácuo restaurado, elevar-se a temperatura ao valor do ensaio, o que ocorre em torno de 5 minutos (PATTERSON, 1992). No entanto, para o estudo cinético proposto, como os primeiros minutos são os mais significativos (por ser neste período que ocorre a maior parte da remoção dos pigmentos), utiliza-se como temperatura de secagem a temperatura de cada ensaio e não a temperatura de 60 °C recomendada.

O procedimento adotado consiste em secar o óleo na temperatura do ensaio por 15 minutos, sob vácuo de 10 mmHg absoluto (10 torr) e nitrogênio. O vácuo é interrompido para adição do adsorvente e logo após restaurado. Mantém-se estas condições por duas horas, para que o equilíbrio, que varia conforme a temperatura, quantidade e tipo de adsorvente, seja atingido. As amostras são coletadas em intervalos crescentes de tempo, sendo a primeira coletada antes da adição do adsorvente.

A cada coleta retira-se cerca de 2 mL de óleo, suficiente para as diluições e para que ao final do ensaio o volume de óleo no reator esteja diminuído em no máximo 5 % do volume inicial.

O adsorvente é seco em estufa (Biomatic referência 305 – 103) a 105 °C por três horas e então armazenado em dessecador até o momento de sua pesagem e utilização. Este não é o procedimento usual da indústria, porém torna-se necessário padronizar o adsorvente uma vez que ocorrem variações no teor de umidade das terras em função das condições ambientais.

A agitação foi igual em todos ensaios de modo que a terra estivesse uniformemente misturada (PATTERSON, 1992).

As amostras coletadas são centrifugadas em velocidade máxima numa centrífuga (Presvac DCS - 16 RV) por 8 min (para separar o óleo da terra), diluídas em óleo neutro seco branqueado numa proporção de 3:1 em peso, utilizando-se para tal uma balança eletrônica de precisão (Gehaka BG 440), e então determina-se sua transmitância através de um espectrofotômetro digital (modelo 724 – Visível). Utilizou-se para as leituras o comprimento de onda de 420 nm (DE MARCHI, 1998). A calibração foi realizada com o óleo branqueado usado nas diluições. A diluição foi feita a fim de obter-se volume suficiente para as leituras no espectrofotômetro, e também porque as amostras do início do ensaio eram muito escuras.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental, ou planejamento fatorial, é um conjunto de técnicas freqüentemente utilizadas em estudos de processos para investigações qualitativas ou quantitativas, explorando os efeitos e relações de variáveis de entrada (**fatores**) sobre variáveis de saída (**respostas**).

Para avaliar-se a influência das variáveis importantes no processo em estudo, bem como suas possíveis interações, com o mínimo de experimentos, pode-se utilizar um planejamento fatorial completo. Este consiste em definir dentro da faixa de análise um número fixo de valores (**níveis**) para cada uma das variáveis de entrada. Realiza-se então, experimentos com todas as combinações possíveis destes níveis e fatores. A listagem destas combinações é a **matriz de planejamento**.

O planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis (nível -1 e nível +1) é o mais simples. Para k fatores são necessários 2^k ensaios diferentes. O número de ensaios pode ser maior, caso se queira estimar o erro experimental. Para isto, deve-se realizar duplicatas ou triplicatas nas condições intermediárias entre os dois níveis (nível zero ou ponto central) de cada fator (BARROS NETO et al, 1995).

A metodologia de **superfície de resposta** é uma técnica de análise e otimização baseada no emprego de planejamento fatorial. Através desta técnica, pode-se obter relações empíricas entre uma ou mais respostas de interesse e um determinado número de fatores, pelo ajuste dos resultados a modelos normalmente lineares ou quadráticos (BARROS NETO et al, 1995).

A matriz dos coeficientes, X , tem dimensões 11×6 sendo que as linhas correspondem aos ensaios e as colunas aos seis termos do modelo quadrático, conforme a Equação 3.1, abaixo:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (3.1)$$

onde \hat{y} representa o valor médio da resposta em questão, concentração de clorofila ou cor vermelho, para uma dada temperatura, x_1 , e percentual de terra, x_2 ; e b_i é o parâmetro de cada termo do modelo.

Para utilizar-se o modelo quadrático é necessário ampliar o planejamento fatorial, pois o número de combinações é menor que o número de parâmetros do modelo. A maneira mais comum de se fazer esta ampliação é através do planejamento em “estrela”. Para tanto, deve-se adicionar ao planejamento fatorial completo um novo planejamento girado de 45° , ou seja, insere-se novos pontos a uma distância α do ponto central, conforme Equação 3.2

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (3.2)$$

onde n é o número de fatores.

A relação entre o valor calculado de α e o valor real da variável nos dois extremos ($-\alpha$ e $+\alpha$) é definida pelas Equações 3.3 e 3.4, expressões de codificação,

$$V_{-\alpha} = V_{pc} - \alpha(V_{pc} - V_{-1}) \quad (3.3)$$

$$V_{+\alpha} = V_{pc} + \alpha(V_{+1} - V_{pc}) \quad (3.4)$$

onde V_{pc} é o valor da variável no ponto central, V_{-1} é o valor da variável no nível -1 , V_{+1} é o valor da variável no nível $+1$, $V_{-\alpha}$ é o valor da variável no nível $-\alpha$ e $V_{+\alpha}$ é o valor da variável no nível $+\alpha$. Os valores V_{-1} e V_{+1} são fixados de forma que a equação 3.5 seja válida.

$$V_{pc} - V_{-1} = V_{+1} - V_{pc} \quad (3.5)$$

As variáveis que influenciam no processo de branqueamento são muitas, entre elas temperatura, percentual de terra, tempo de contato, agitação, pressão, e tipo de adsorvente. Esta última engloba outras variáveis como tamanho de partícula, composição (que afeta o pH e umidade adicionada ao óleo), etc.

Para obtenção dos dados de adsorção, é conveniente atingir-se o equilíbrio entre a concentração de pigmentos no óleo e a concentração no adsorvente. Como a duração dos ensaios foi fixada em duas horas, para que mesmo nas condições menos favoráveis o equilíbrio fosse alcançado, o tempo de contato não foi incluído no planejamento experimental. A agitação também não foi uma variável estudada; pois para desprezar-se os efeitos da resistência à difusão externa trabalhou-se com um valor constante em todos os ensaios e superior a 40 rpm (PATTERSON, 1992).

O vácuo e a presença de nitrogênio têm como função evitar a degradação do óleo, evitando-se o contato do oxigênio do ar com o mesmo.

O processo de branqueamento foi, então, analisado em função de três importantes variáveis, sendo estas a temperatura, fator [1], a quantidade de terra empregada, fator [2], e o tipo de adsorvente, fator [3].

Para avaliar-se o adsorvente de maior poder descolorante, utilizou-se um planejamento fatorial completo, conforme apresentado na Tabela 3.1 , com dois níveis para cada fator.

Tabela 3.1 - Planejamento fatorial completo

Ensaio	Temperatura [1]	% Terra [2]	Adsorvente [3]
E1	-1	-1	-1
E2	+1	-1	-1
E3	-1	+1	-1
E4	+1	+1	-1
E5	-1	-1	+1
E6	+1	-1	+1
E7	-1	+1	+1
E8	+1	+1	+1

Um planejamento fatorial estrela, Tabela 3.2 , foi desenvolvido para análise das variáveis em cinco níveis para o adsorvente que melhor clarificou o óleo de soja, em função dos resultados dos ensaios anteriores.

Tabela 3.2 - Planejamento fatorial estrela

Ensaio	Temperatura [1]	% Terra [2]
E1	-1	-1
E2	+1	-1
E3	-1	+1
E4	+1	+1
E5	$-\alpha$	0
E6	$+\alpha$	0
E7	0	$-\alpha$
E8	0	$+\alpha$
E9	0	0
E10	0	0
E11	0	0

Neste estudo analisam-se dois fatores (temperatura [1] e percentual de terra [2]) e, de acordo com a Equação 3.2, α é igual a 1,41. Com este valor de α é possível construir a Tabela 3.3, que apresenta a relação entre código do planejamento ($-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$) e o valor real das variáveis.

Tabela 3.3 - Códigos e valores das variáveis utilizadas no planejamento fatorial estrela

Código	Temperatura, °C	Terra, %	Adsorvente
$-\alpha$	80	0,3	-
-1	86	0,5	Tonsil Actisil 220 FF
0	100	1,0	-
+1	114	1,5	Refinol Complex B
$+\alpha$	120	1,7	-

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresenta-se neste capítulo a caracterização dos adsorventes testados, a avaliação dos efeitos das variáveis estudadas sobre a concentração de clorofila e a cor vermelho do óleo de soja branqueado, e as análises das cinéticas de adsorção, bem como o cálculo das respectivas constantes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES UTILIZADOS

Nenhuma análise individual fornece uma caracterização completa, especialmente de misturas de minerais como as terras de branqueamento, sendo necessário portanto a obtenção de dados por diferentes técnicas (SIDDIQUI, 1968), para a devida caracterização do material.

O adsorvente, embora armazenado em embalagem própria e em local seco, está suscetível às variações das condições ambientes. Em função disto, e para que em todos os ensaios o teor de umidade da terra fosse controlado, optou-se por secá-lo a 105°C, por três horas,

e armazená-lo em dessecador até sua utilização. Seguindo este procedimento, manteve-se a umidade dos adsorventes em torno de 10%.

4.1.1 POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A comparação entre os ensaios de porosimetria de mercúrio das duas terras utilizadas, conforme pode ser visto na Figura 4.1, mostra que o adsorvente A (Tonsil) apresenta um volume de poros pequenos muito maior que o adsorvente B (Refinol). O diâmetro médio dos poros do adsorvente A é igual a $0,59 \mu\text{m}$, enquanto que o do adsorvente B é de $8,08 \mu\text{m}$. Deste modo, para uma mesma base mássica, e considerando apenas o aspecto físico, o adsorvente A deve ter uma capacidade de adsorção superior à do adsorvente B.

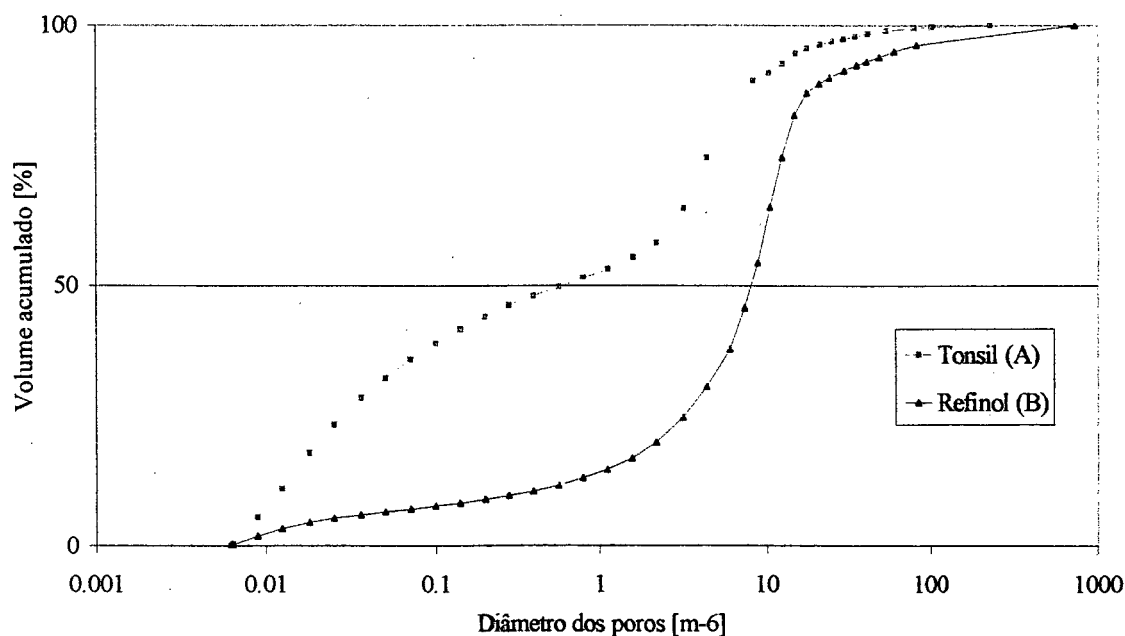


Figura 4.1 – Comparação entre o volume acumulado em função do diâmetro dos poros dos dois adsorventes testados

Os valores encontrados para área específica, densidade da partícula e porosidade, conforme ensaio de porosimetria de mercúrio, estão expressos na Tabela 4.1 . O adsorvente A apresenta uma área específica cerca de duas vezes superior a área do adsorvente B, o que reforça a idéia de que o primeiro deva ter uma capacidade de adsorção maior. A porosidade do adsorvente B é maior, porém esta refere-se a fração de vazios entre as partículas e não à porosidade das partículas.

Tabela 4.1 - Características dos Adsorventes Utilizados

Adsorvente utilizado	A	B
Área específica, m ² /g	62,86	34,76
Densidade da partícula, g/mL	1,74	2,61
Porosidade, %	53,60	79,29

4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Os padrões de difração de raio-X dos adsorventes testados, foram obtidos num difratômetro X'Pert Philips, variando-se o ângulo de difração 2θ de $3,025^\circ$ a $64,975^\circ$. Os difratogramas estão apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3. O adsorvente B apresentou uma estrutura mais cristalina que o adsorvente A. Isto deve-se ao efeito da ativação ácida e do tratamento térmico empregados no segundo adsorvente, uma vez que estes geralmente desfazem a estrutura da terra de branqueamento (POLLARD et al, 1992). Efeito semelhante foi constatado em testes com casca de soja como adsorvente no processamento de óleo de soja, ou seja, o aquecimento acima de 400°C aumentou a estrutura amorfa, e tornou-a mais aberta (no entanto isto ocorreu devido à combustão da celulose) (GNANASAMBANDAM & PROCTOR, 1997).

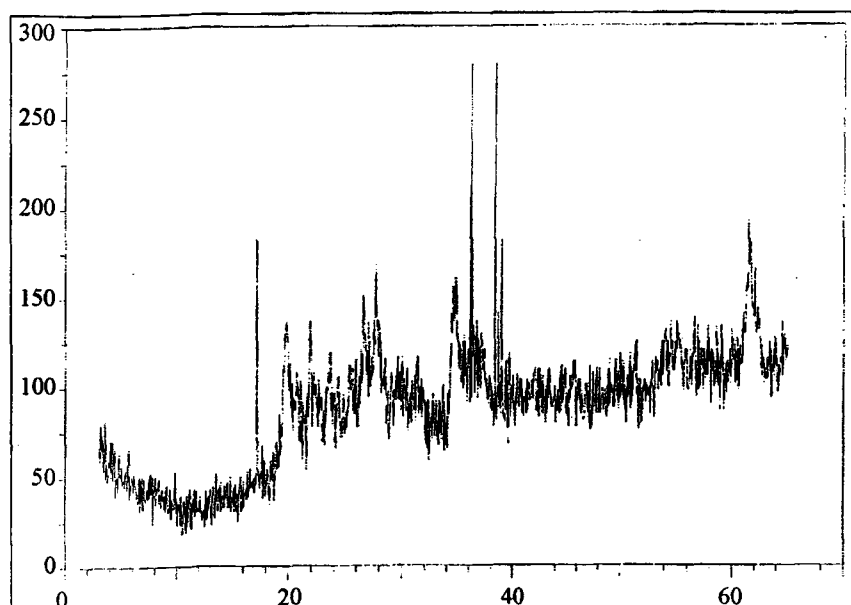


Figura 4.2 - Difratograma do adsorvente A

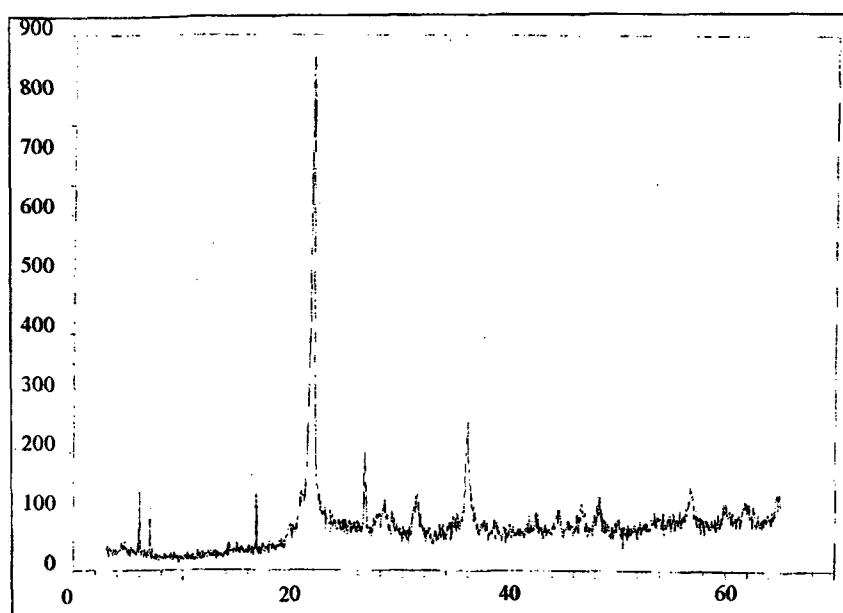


Figura 4.3 - Difratograma do Adsorvente B

As intensidades relativas dos principais picos obtidos são apresentadas na Tabela 4.18 , juntamente com os respectivos ângulos de difração e distâncias interatômicas.

Tabela 4.2 – Resultados da análise de difração de raio-X das terras de branqueamento

Adsorvente A			Adsorvente B		
Ângulo de Difração, 2θ	Intensidade Relativa, %	Distância Interatômica, Å	Ângulo de Difração, 2θ	Intensidade Relativa, %	Distância Interatômica, Å
17,23	73,1	5,14	5,94	4,7	14,87
19,77	38,8	4,48	6,92	10,2	12,75
38,42	100,0	2,34	16,74	10,9	5,29
39,04	43,0	2,30	21,78	100,0	4,08
61,56	37,1	1,50	26,60	16,6	3,35
			35,89	20,9	2,50

As distâncias interatômicas do adsorvente B são maiores que as do adsorvente A, indicando que o adsorvente B possui uma estrutura mais aberta, e que o acesso às partículas de adsorvente pelas moléculas de pigmentos é potencialmente mais fácil, o que não implica necessariamente numa capacidade maior de adsorção.

4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico Philips XL30, com microsonda EDAX para inspeção visual da porosidade externa e microestrutura dos adsorventes, e determinação da composição metálica das terras. Cada amostra foi colocada sobre uma fita de carbono dupla-face presa ao suporte. Após retirado o excesso, recobriu-se as amostras com ouro, conforme procedimento idêntico ao adotado por POLLARD et al (1992). Isso se faz necessário pois as terras de branqueamento não são condutoras e portanto não haveria contraste para visualização das imagens.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 pode-se ver a superfície das terras A e B, ampliadas 200 vezes. O adsorvente A mostrou-se mais homogêneo do que o adsorvente B. Além das partículas de argila, encontrou-se na amostra A uma estrutura em forma granulada, e na amostra B, observou-se a presença de fibras que serão posteriormente detalhadas.

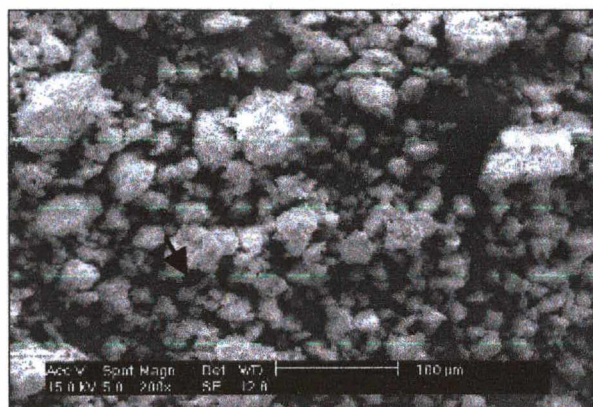


Figura 4.4 – Superfície do adsorvente A ampliada 200 vezes

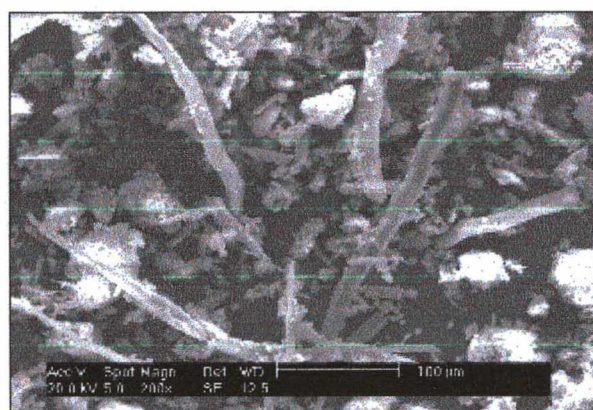


Figura 4.5 – Superfície do adsorvente B, ampliada 200 vezes

Na Figura 4.6 apresenta-se uma amostra do adsorvente A ampliada 2500 vezes, e na Figura 4.7 uma amostra do adsorvente B. A comparação entre elas mostra que as superfícies são de textura muito diferentes, e que conforme os resultados dos difratogramas, o adsorvente B possui uma estrutura mais cristalina quando comparada à estrutura do adsorvente A, cuja superfície é bastante amorfa e similar ao adsorvente Fulmont-Premier, também utilizado no branqueamento de óleos vegetais, conforme apresentado por POLLARD et al (1992).

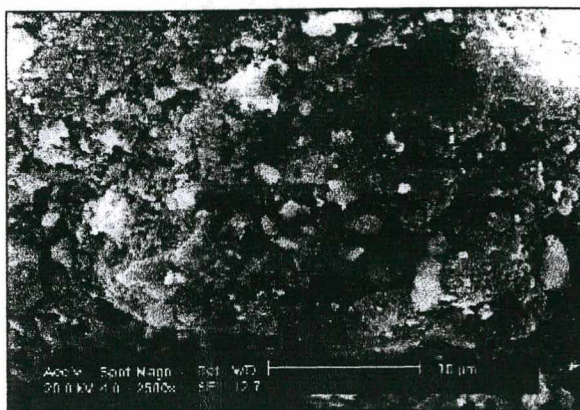


Figura 4.6 – Partícula do adsorvente A ampliada 2500 vezes

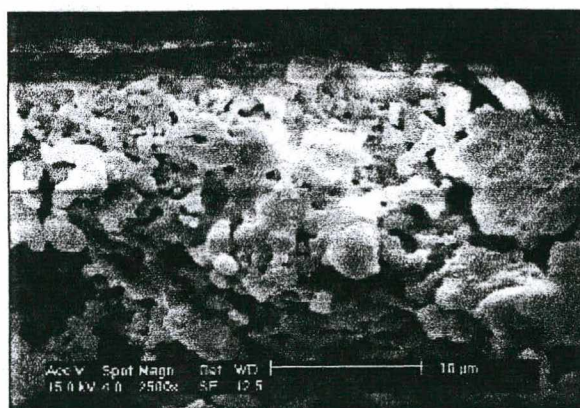


Figura 4.7 – Partícula do adsorvente B ampliada 2500 vezes

Segundo GNANASAMBANDAM & PROCTOR (1997) as diferenças entre distâncias interatômicas (ordem de grandeza de 10 \AA) se refletem numa estrutura mais ou menos aberta nas imagens MEV onde pode-se visualizar partículas de 10 a $100 \text{ }\mu\text{m}$. Deste modo, comparando-se novamente as Figuras 4.6 e 4.7 vê-se que o adsorvente A mostrou-se mais fechado que o B, confirmando-se os resultados da análise de raio-X, (ver Tabela 4.2), onde o maior pico do adsorvente A corresponde a uma distância de $2,34 \text{ \AA}$ enquanto que o do adsorvente B corresponde a $4,08 \text{ \AA}$.

Com uma ampliação de 10.000 vezes foi possível observar a superfície da fibra encontrada na amostra de B. Como pode ser visto na Figura 4.8 esta apresenta poucos poros, em

comparação com a partícula de argila, e a ruptura que aparece no centro ocorreu em função da aproximação do feixe de elétrons. Este é um comportamento típico de materiais orgânicos. A composição deste material está na Tabela 4.3, e o alto teor de carbono confirma seu comportamento como estrutura orgânica, provavelmente celulósica.

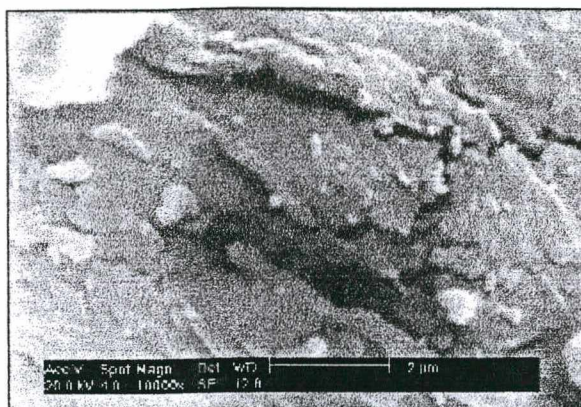


Figura 4.8 – Fibra presente no adsorvente B ampliada 10000 vezes

Na Figura 4.9 pode ser vista uma das estruturas encontradas no adsorvente A, de formato cilíndrico unida à partícula de argila, que foi identificada como resíduo da ativação ácida, sendo esta hipótese considerada devido à presença do elemento enxofre em sua composição. Na Tabela 4.3 este material está identificado como $A_{\text{Resíduo}}$. É importante salientar que a ocorrência desta impureza na amostra A foi pequena, encontrada ao acaso durante o ensaio de MEV.

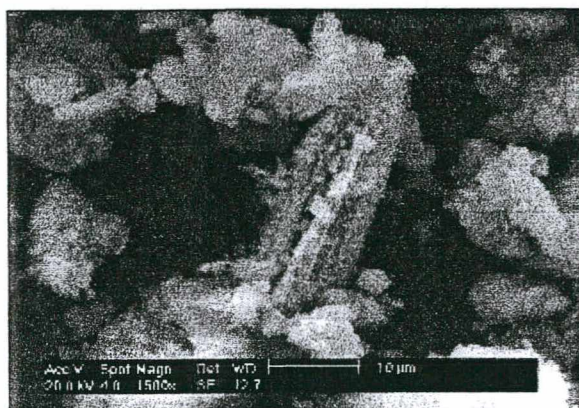


Figura 4.9 – Impureza presente na amostra de adsorvente A

A Tabela 4.3 mostra a composição elementar, em percentual, para as partículas de argila de cada adsorvente, bem como de outras estruturas encontradas nas amostras. Estes percentuais foram obtidos descartando-se os metais presentes em menor quantidade. As Figuras 4.10 a 4.13 foram obtidas dos ensaios de microanálise.

Tabela 4.3 – Composição elementar de estruturas encontradas nas amostras de adsorventes

%	A _{Partícula}	A _{Resíduo}	B _{Partícula}	B _{Fibra}
O	34,63	42,72	44,80	11,95
Na	0,81	1,10	0,94	0,00
Mg	3,37	1,59	0,00	0,00
Al	10,84	4,99	1,49	0,29
Si	40,73	15,44	51,80	2,17
K	4,30	1,44	0,34	0,00
Ca	0,92	16,01	0,62	0,17
Fe	4,40	1,83	0,00	0,00
S	-	14,86	-	0,00
C	-	-	-	85,29
Cl	-	-	-	0,13
Total	100,00	99,98	99,99	100,00

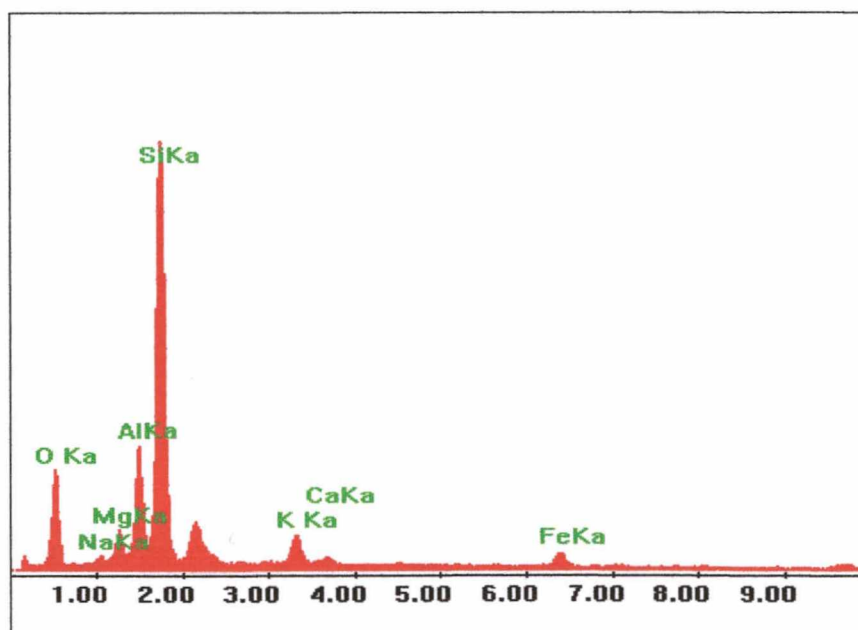


Figura 4.10 – Composição de uma partícula de argila do adsorvente A

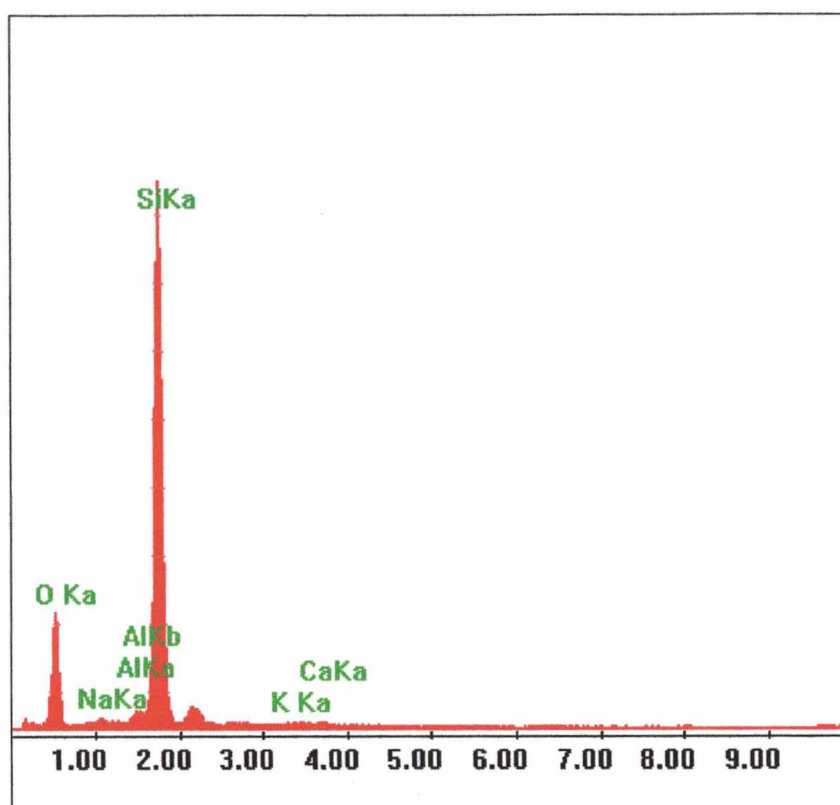


Figura 4.11 - Composição de uma partícula de argila do adsorvente B

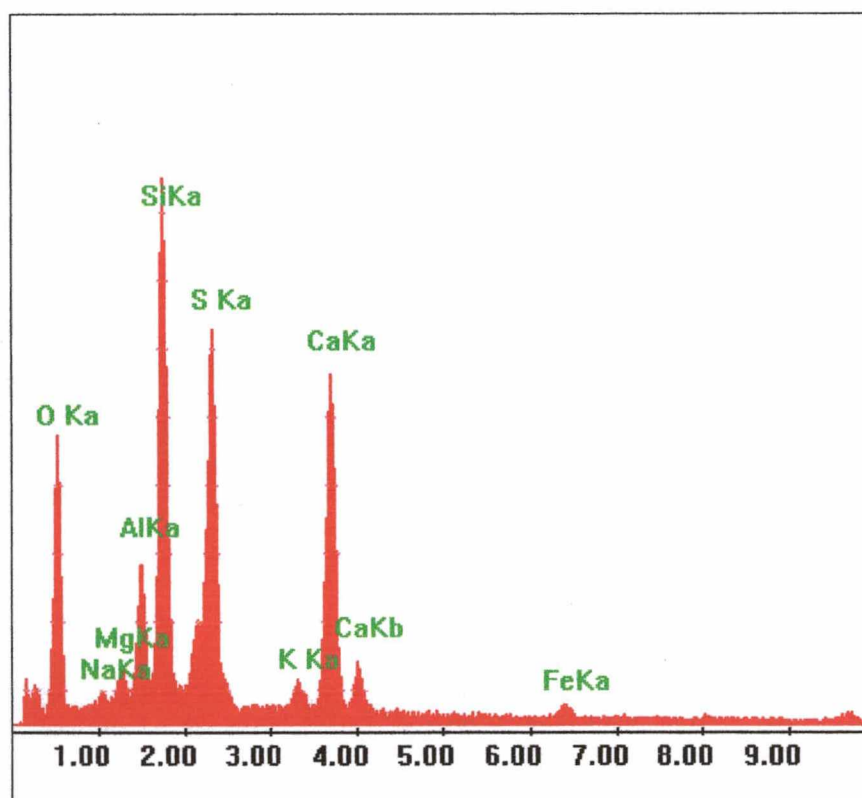


Figura 4.12 - Composição do resíduo encontrado no adsorvente A

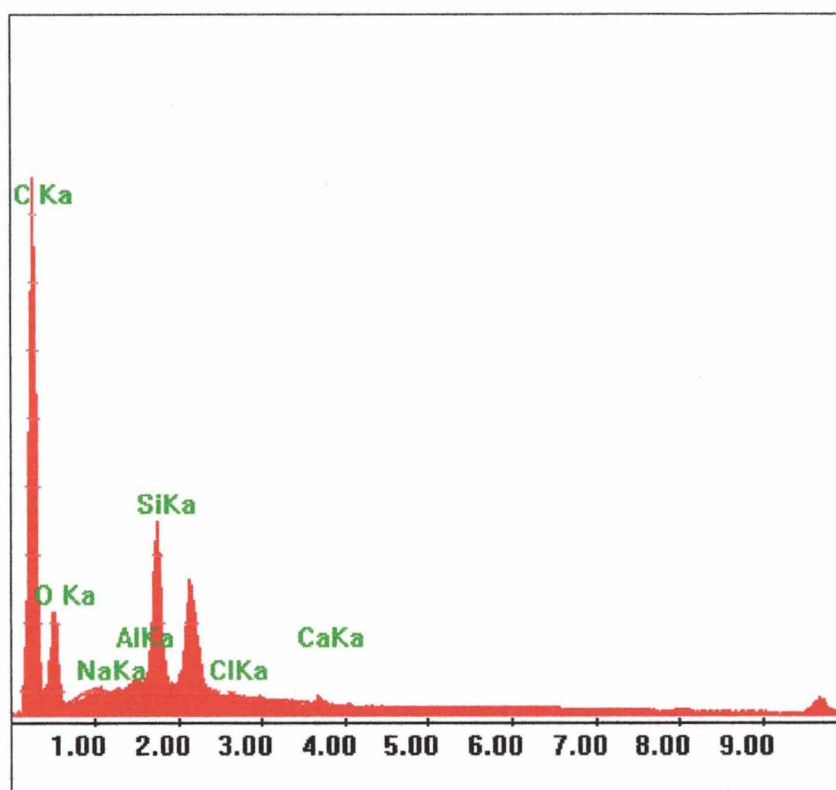


Figura 4.13 - Composição da fibra encontrada no adsorvente B

4.1.4 ACIDEZ DOS ADSORVENTES

A determinação da acidez de uma terra pode ser feita de duas formas (PATTERSON, 1992). Na primeira, ferve-se de 1 a 100 g de terra com água destilada, filtra-se, e a quantidade de alcali (mg KOH, mL 0,1N NaOH, etc.) necessária para neutralizar o ácido extraído é determinada. Na segunda, prepara-se uma suspensão de terra em água (1, 2, 10% p/p) e mede-se o pH. No entanto, terras com mesma acidez (mg KOH/g) podem ter diferentes pH e vice-versa.

A acidez dos dois adsorventes testados foi determinada conforme metodologia descrita a seguir: pesa-se cerca de 5,00 g de amostra num bequer de 250 mL; adiciona-se aproximadamente 100 mL de água deionizada, cobre-se com vidro de relógio; coloca-se numa chapa aquecedora até ebulição por três minutos, juntamente com um segundo bequer de 250 mL contendo 150 mL de água deionizada; filtra-se a amostra em funil de Buechner, usando folha de papel Whatman nº

40, para um kitazato de 500 mL com aplicação de vácuo; drena-se bem a torta, porém sem quebrá-la, e lava-se com três porções, de 50 mL cada, de água deionizada quente; adicionam-se ao filtrado recolhido no kitazato 8 gotas do indicador fenolftaleína, e titula-se com solução 0,1 N de hidróxido de sódio, até coloração rósea permanente.

O valor da acidez, em percentual de H_2SO_4 , é calculada pela Equação 4.1,

$$\%H_2SO_4 = \frac{V \cdot f \cdot 0,49}{m} \quad (4.1)$$

onde, V é o volume gasto da solução de NaOH 0,1 N, em mL, f é o fator de correção da normalidade da solução de hidróxido de sódio, e m é a massa de amostra, em g. Os resultados obtidos foram 0,48 % H_2SO_4 para o A e 0,04 % H_2SO_4 para o B. Estes valores indicam que o A é uma terra fortemente ativada, enquanto que o B é uma terra praticamente neutra.

4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibração foram construídas para relacionar a leitura no espectrofotômetro com as leituras no Lovibond automático. Na Tabela 4.4 tem-se os percentuais de diluição e os resultados de cada uma das soluções obtidas.

Tabela 4.4 - Resultados para construção das curvas de calibração, onde a coluna diluição corresponde ao percentual mássico de óleo neutro seco sobre a massa total da amostra lida; T é a transmitância a 420 nm; R, Y e B representam as cores vermelho, amarelo e azul, respectivamente.

Amostra	Diluição, %	T	R	Y	B	C _{Clorofila A} , ppb
CC1	0,00	100	2,3	51	0	0
CC2	4,94	75,3	3,1	70	0	20
CC3	9,11	60,7	3,4	70	0	50
CC4	16,86	39,6	4,0	70	0	80
CC5	33,20	16,1	5,1	70	0	170
CC6	40,36	11,1	5,3	70	0	200
CC7	100,00	0,9	7,3	70	0	500

As leituras da cor amarelo (Y), praticamente não apresentaram variações, o que impediu a construção de uma curva de calibração apropriada, e como esperado não detectou-se pigmentos que conferem cor azul ao óleo.

Na Figura 4.14 tem-se a curva de calibração entre o vermelho (R) da escala Lovibond e a leitura a 420 nm convertida em absorbância e dividida pela absorbância do óleo neutro seco (A_{co}). A Figura 4.15 relaciona estes mesmos valores de absorbância com o teor de clorofila A, conforme medidas no aparelho Lovibond.

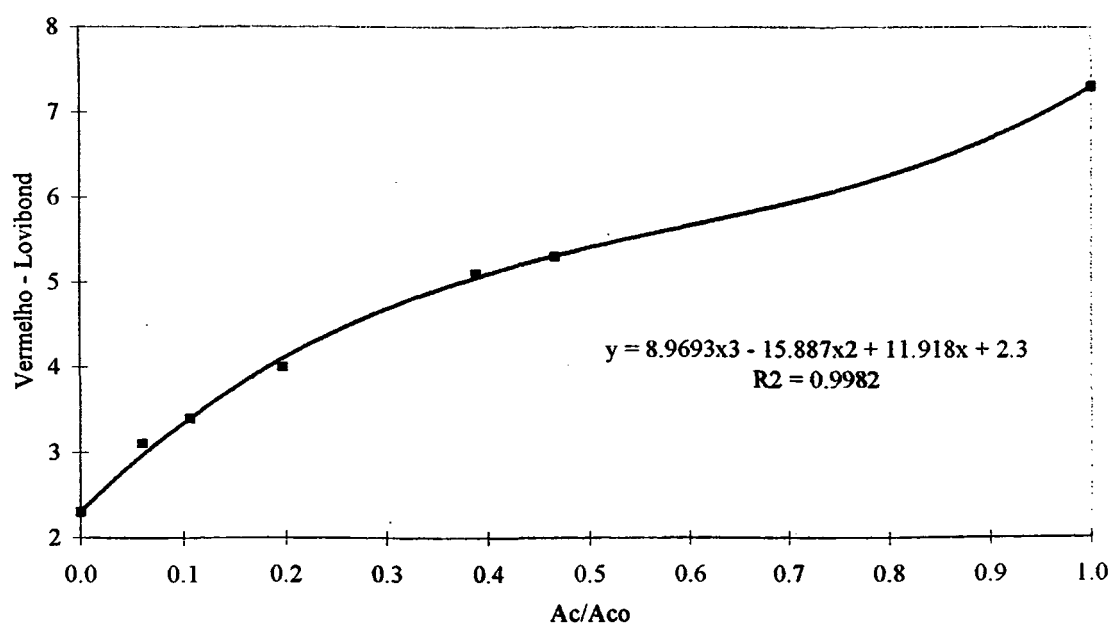


Figura 4.14 - Curva de calibração para o vermelho

A correlação obtida é apresentada na Equação 4.2, sendo que o intervalo de maior confiança compreende-se entre os valores de A_c/A_{co} de 0 a 0,5, faixa onde encontram-se a grande maioria dos resultados,

$$R_{Lovibond} = 8,97(A_c/A_{co})^3 - 15,89(A_c/A_{co})^2 + 11,92(A_c/A_{co}) + 2,3 \quad (4.2)$$

onde A_c é a absorbância corrigida da amostra, e A_{co} é a absorbância corrigida do óleo neutro seco.

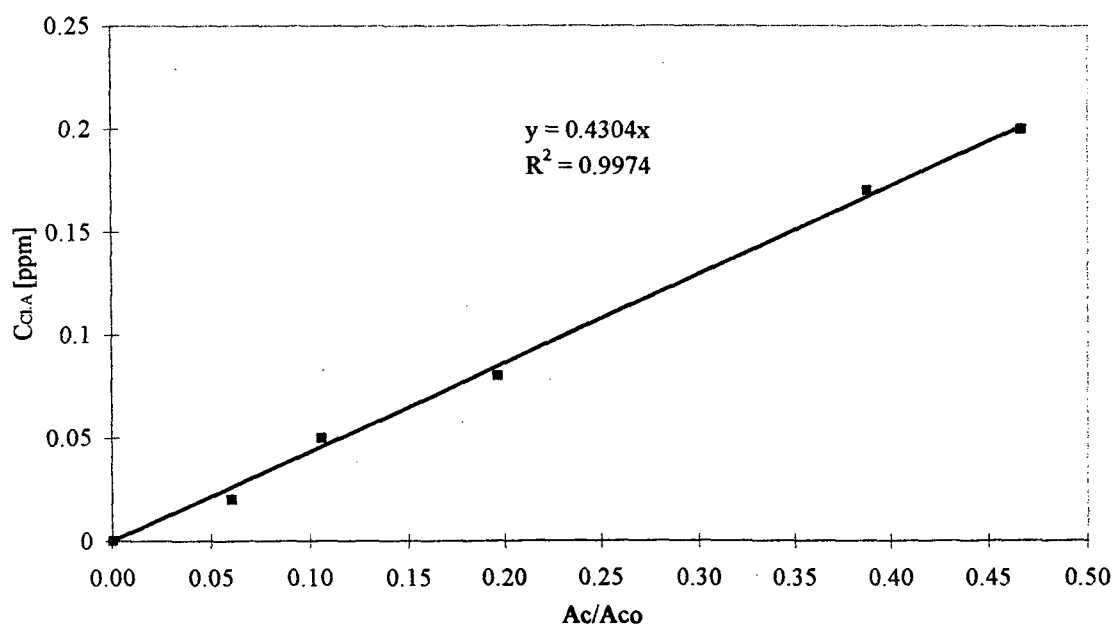


Figura 4.15 - Curva de correlação entre a concentração de clorofila A e a absorbância relativa

A correlação para a concentração de clorofila A, C_{ClA} , é dada pela Equação 4.3

$$C_{ClA} = 0,4304(A_c/A_{co}) \quad (4.3)$$

Como pode ser observado, obteve-se um ajuste linear com um bom coeficiente de correlação, e pode-se fazer interpolações sem incorrer em grandes erros; no entanto, para resultados mais precisos aconselha-se a construção de uma nova curva na faixa desejada.

4.3 EFEITOS SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE CLOROFILA

Para avaliar-se a influência de cada variável e a interação entre elas escolheu-se os resultados de branqueamento após trinta minutos de ensaio, baseados no tempo de permanência no reator de branqueamento utilizado industrialmente.

A matriz de coeficientes de contraste, apresentada na Tabela 4.5, é formada a partir da matriz de planejamento, Tabela 3.1, multiplicando-se um a um os sinais das colunas apropriadas para obter-se as novas colunas correspondendo às interações (BARROS NETO et al, 1995).

Tabela 4.5 - Coeficientes de contraste e concentração de clorofila após 30 min de cada ensaio, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.

Ensaio	Média	1	2	3	12	13	23	123	Clorofila [ppb]
E1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	150
E2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	80
E3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	10
E4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	0
E5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	390
E6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	370
E7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	310
E8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	300

O cálculo dos efeitos das variáveis é obtido considerando-se a matriz X 8x8, formada pelos elementos +1 ou -1 da Tabela 4.5 como coeficientes das concentrações observadas (apresentadas na última coluna desta tabela, definida como vetor coluna y). Os divisores utilizados são 8 para a média, e 4 para os efeitos, uma vez que estes podem ser interpretados como a diferença entre duas médias, cada uma das quais contendo metade das observações

(BARROS NETO et al, 1995). Na primeira coluna da Tabela 4.6 tem-se o resultado do produto entre a matriz transposta de X por y . Dividindo-se o primeiro elemento por 8 e os demais por 4 obtém-se o vetor dos efeitos, dado pela segunda coluna e, na última, a identificação dos mesmos.

Tabela 4.6 - Efeitos das variáveis e suas interações com a concentração de clorofila, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.

$X^t y$	Efeitos	Identificação
+1,61	+0,201	Média
-0,11	-0,027	1
-0,37	-0,092	2
+1,13	+0,282	3
+0,07	+0,017	12
+0,05	+0,012	13
+0,07	+0,017	23
-0,05	-0,012	123

Analisando-se os efeitos principais da mudança de nível das variáveis estudadas observa-se que o mais importante é o tipo de adsorvente, seguido pelo percentual de terra e, por último, a temperatura. Comparando-se os efeitos combinados dos fatores dois a dois, poder-se-ia afirmar que o percentual de terra interage da mesma forma com a temperatura e o tipo de adsorvente, pois em ambos os casos o valor encontrado foi 0,017. No entanto, esta seria uma afirmação precipitada uma vez que a interação entre os três fatores é significativa, o que implica em que todos os resultados são afetados pelos três fatores. Esta consideração justifica o fato de se ter obtido um valor positivo na interação dos fatores 1 e 2 sendo que esperava-se o oposto em função dos resultados experimentais, pois sempre que a temperatura e/ou o percentual de terra passavam do nível inferior para o superior, mantendo-se inalterado o terceiro fator, havia um decréscimo na concentração final de clorofila.

O efeito do terceiro fator, tipo de adsorvente, é o mais significativo. Ao utilizar-se o adsorvente Refinol ao invés do Tonsil, tem-se uma concentração de clorofila após 30 min em média 280 ppb maior. Este resultado motivou a escolha do adsorvente Tonsil para ser utilizado na avaliação dos outros dois fatores em cinco níveis, em função de seu maior branqueamento. A Figura 4.16 apresenta as cinéticas de adsorção nas condições menos favoráveis deste planejamento fatorial completo, ou seja a 86 °C e 0,5 % de terra.

É importante observar que, embora a remoção de clorofila A seja acentuadamente maior para o Tonsil Actisil 220 FF, a remoção de cor, que está intimamente relacionada ao grau de ativação da terra de branqueamento (PATTERSON, 1992), não é a única característica desejável de um adsorvente industrial, havendo mesmo razões para que não se utilize terras ativadas (como no caso do Refinol Complex modificado, utilizado neste trabalho), a fim de se evitar, por exemplo, baixo rendimento de filtração, alta taxa de retenção de óleo, elevado grau de isomerização cis-trans, e o controle sobre o grau de estabilidade promovidos pelo processo de adsorção.

Não se deve concluir, portanto, que um adsorvente seja melhor do que o outro simplesmente porque seu poder de branqueamento é maior. Para tal avaliação é necessário considerar o processo de refino como um todo, levando-se em conta, inclusive o importante papel da etapa de desodorização na promoção da clarificação do óleo. Via de regra, o efeito da etapa de desodorização na clarificação do óleo é ainda maior do que da etapa de branqueamento, o que certamente depende das condições operacionais utilizadas e do tipo de óleo empregado. Para o óleo de soja, pode-se facilmente alcançar valores inferiores a 10 de amarelo e 1 de vermelho na escala Lovibond após a desodorização, mesmo utilizando-se terras que manifestam pouca remoção de cor durante a etapa de branqueamento. Além disso, terras fortemente ativadas podem de fato “fixar” a cor durante o branqueamento, devido a alterações estruturais das

moléculas de pigmentos e de produtos de oxidação primários, dificultando a clarificação final na etapa de desodorização.

Este trabalho concentrou-se na cinética de remoção de cor durante a etapa de branqueamento apenas (*bleaching*), sem preocupar-se com os seus efeitos posteriores sobre outras características do óleo, tais como fixação de cor e estabilidade.

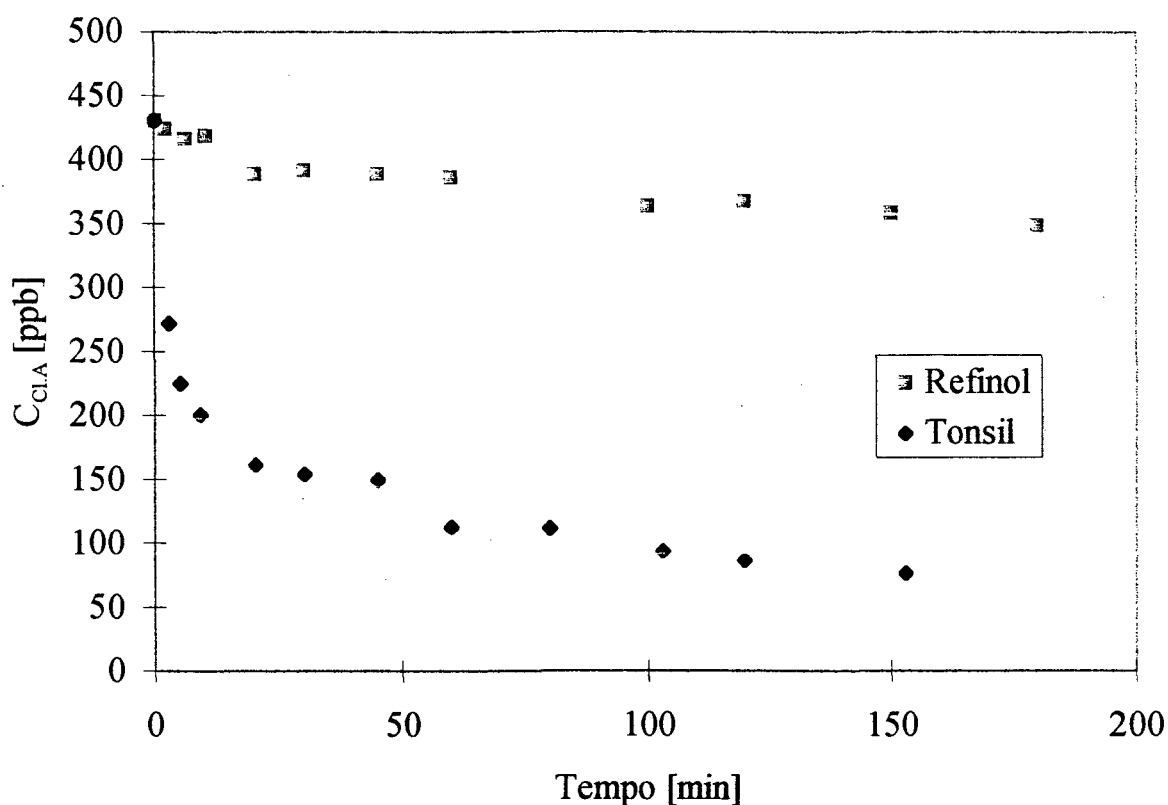


Figura 4.16 - Cinéticas de adsorção a 86 °C e com 0,5 % de terra

4.4 EFEITOS SOBRE A COR VERMELHO LOVIBOND

Como já foi mencionado, o tempo de permanência no reator de branqueamento industrial é de cerca de 30 minutos. Por este motivo, utilizou-se os resultados do branqueamento em

batelada após 30 minutos para o estudo dos efeitos dos três fatores sobre a cor vermelho nos oito ensaios do planejamento fatorial completo.

Na Tabela 4.7 apresentam-se os coeficientes de contraste obtidos, como já citado, a partir da matriz de planejamento, Tabela 3.3, e os resultados da cor vermelho para cada ensaio.

Tabela 4.7 - Coeficientes de contraste e cor vermelho Lovibond após 30 min de ensaio, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.

Ensaio	Média	1	2	3	12	13	23	123	Vermelho Lovibond
E1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	4,94
E2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	3,99
E3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	2,50
E4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	2,31
E5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	6,75
E6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	6,55
E7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	6,03
E8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	5,92

O procedimento para o cálculo dos efeitos e interações das variáveis é idêntico ao realizado no estudo destes sobre a concentração de clorofila, e os resultados estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Efeitos das variáveis e suas interações com a cor vermelho Lovibond, onde [1] refere-se à temperatura, [2] ao percentual de terra e [3] ao tipo de adsorvente.

X'y	Efeitos	Identificação
+38,99	+4,874	Média
-1,45	-0,362	1
-5,47	-1,367	2
+11,51	+2,877	3
+0,85	+0,212	12
+0,83	+0,207	13
+2,77	+0,692	23
-0,67	-0,167	123

A análise dos efeitos principais sobre a cor vermelho Lovibond, apresenta resultados semelhantes aos obtidos no estudo da influência dos três fatores na concentração de clorofila. O fator mais importante é o tipo de adsorvente seguido pelo percentual de terra e, por último, a temperatura, sendo que a influência desta é aparentemente bem menor que a dos outros fatores, o que pode ser observado não só pelo valor do seu efeito principal, como também pela comparação dos resultados de sua interação com os demais (0,212 e 0,207) com a interação entre o segundo e o terceiro (0,692). Estes valores (interações dos fatores dois a dois) são superiores ao encontrado para o efeito da interação entre os três fatores (-0,167), porém não o suficiente para que esta seja ignorada. Tem-se desta forma que, novamente, todos os resultados são afetados pelas três variáveis estudadas.

A mudança de nível do terceiro fator acarretou num resultado indesejado, sendo que a cor vermelho, medida na escala Lovibond, após 30 minutos usando-se o adsorvente B, foi em média 2,88 maior que o valor obtido com o adsorvente A.

Este resultado reforça a escolha feita em função do efeito sobre a concentração de clorofila de que o adsorvente A é o mais indicado para o estudo em cinco níveis da influência de variações na temperatura e percentual de terra sobre o processo de branqueamento.

4.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS EFEITOS SOBRE A COR E A CONCENTRAÇÃO DE CLOROFILA

A comparação entre os efeitos do branqueamento sobre a cor vermelho Lovibond e a concentração de clorofila é feita através de valores obtidos após trinta minutos de branqueamento, mantendo-se sempre dois fatores inalterados.

O efeito da mudança de nível no tipo de adsorvente, foi o mesmo para a concentração de clorofila e para a cor vermelho Lovibond em cada temperatura e percentual de terra usados. A análise das Figuras 4.17 e 4.18 mostra que mesmo na condição menos favorável (86 °C e 0,5 %), o adsorvente A removeu mais pigmentos que o adsorvente B na condição mais favorável (114 °C, 1,5 %), conforme os valores para cor vermelho ($4,94 < 5,92$) e para a concentração de clorofila ($154,09 < 298,72$ ppb).

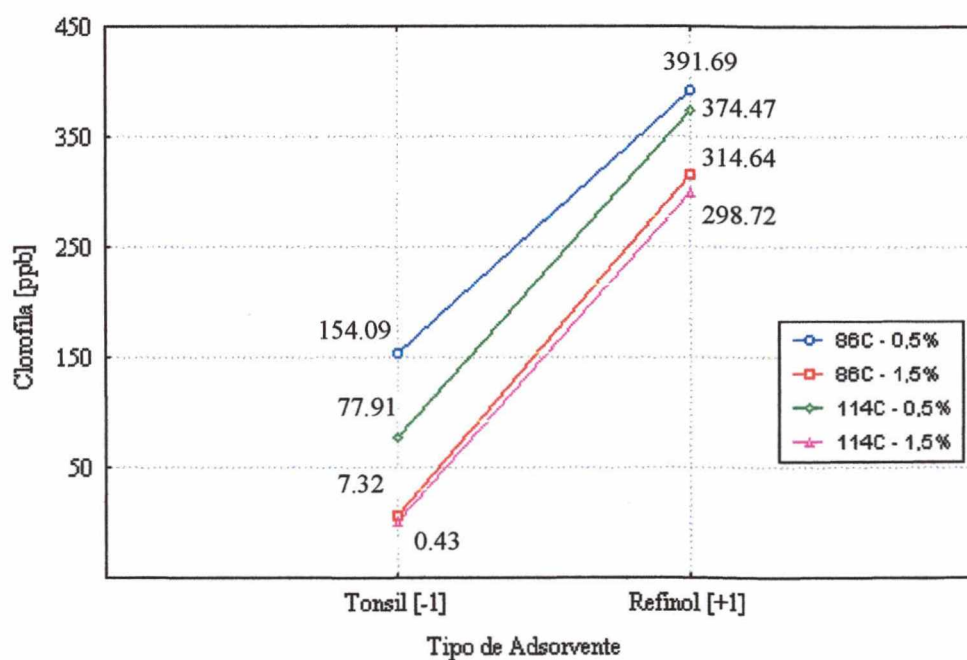


Figura 4.17 - Efeito da mudança de nível no tipo de adsorvente sobre a concentração de clorofila para duas temperaturas e duas dosagens de adsorvente

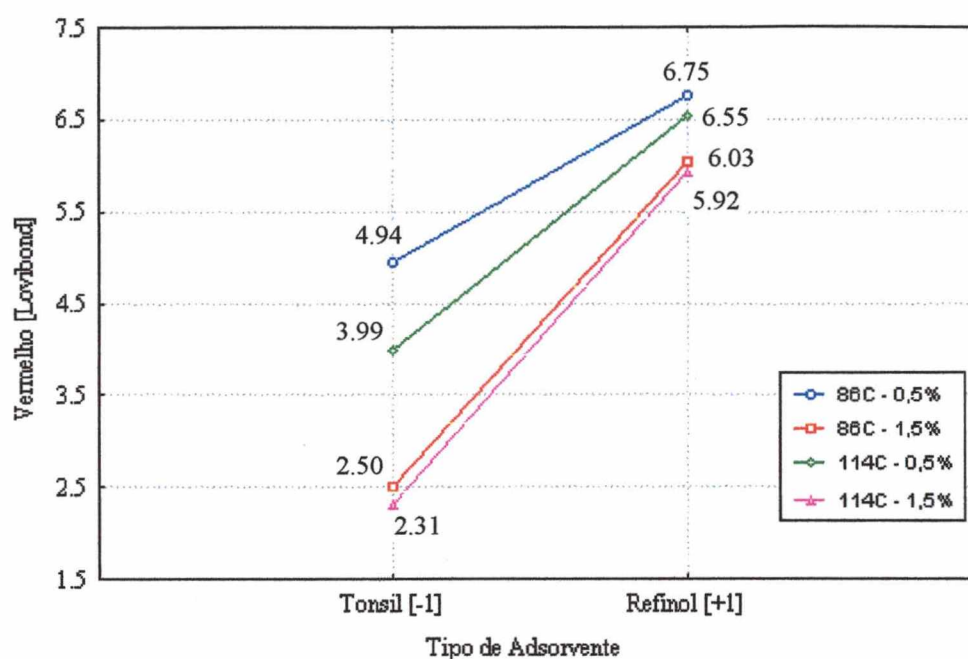


Figura 4.18 - Efeito da mudança de nível no tipo de adsorvente sobre a cor vermelho Lovibond para duas temperaturas e duas dosagens de adsorvente.

A cor vermelho e a concentração de clorofila foram afetadas da mesma forma pela mudança de nível no fator percentual de adsorvente em cada uma das condições testadas. Comparando-se as inclinações das retas apresentadas nas Figura 4.19 e 4.20 constata-se que para o adsorvente A, a elevação no teor de terra é mais significativo que para o adsorvente B. Isto ocorre porque o adsorvente B tem menor capacidade de adsorção, e mesmo aumentando a quantidade empregada, a remoção de pigmentos é inferior.

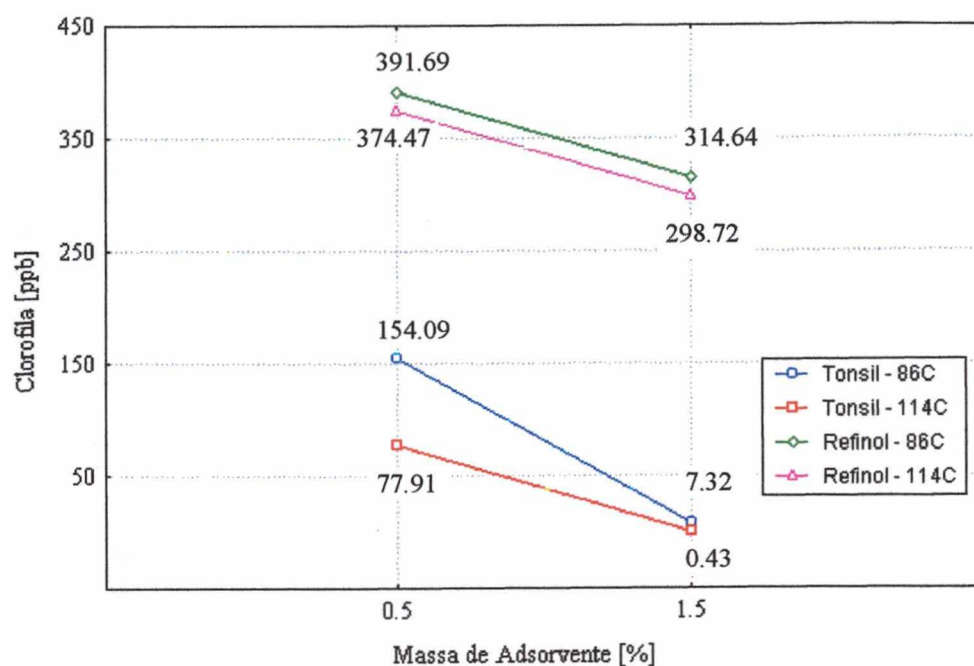


Figura 4.19 - Efeito da mudança de nível na massa de adsorvente sobre a concentração de clorofila

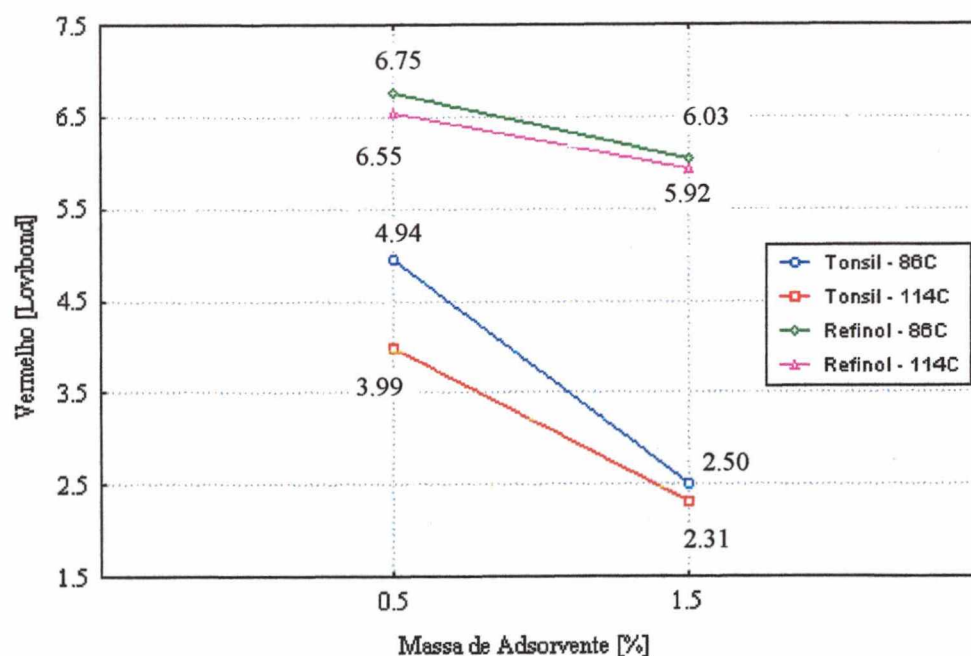


Figura 4.20 - Efeito da mudança de nível na massa de adsorvente sobre a cor vermelho Lovibond

Comparando-se as Figuras 4.21 e 4.22, vê-se que o efeito da mudança de nível na temperatura, da mesma forma como ocorreu com os outros fatores, é idêntico para as duas

respostas em todas as combinações testadas. A elevação na temperatura teve pouca influência sobre a concentração de clorofila e a cor vermelho, confirmando assim o baixo valor do efeito médio calculado deste fator. No ensaio com 0,5 % de adsorvente A, a mudança no nível da temperatura é mais significativa. Isto se deve ao fato de tratar-se de um adsorvente com boa capacidade de remoção de pigmentos, porém utilizado em pequena quantidade.

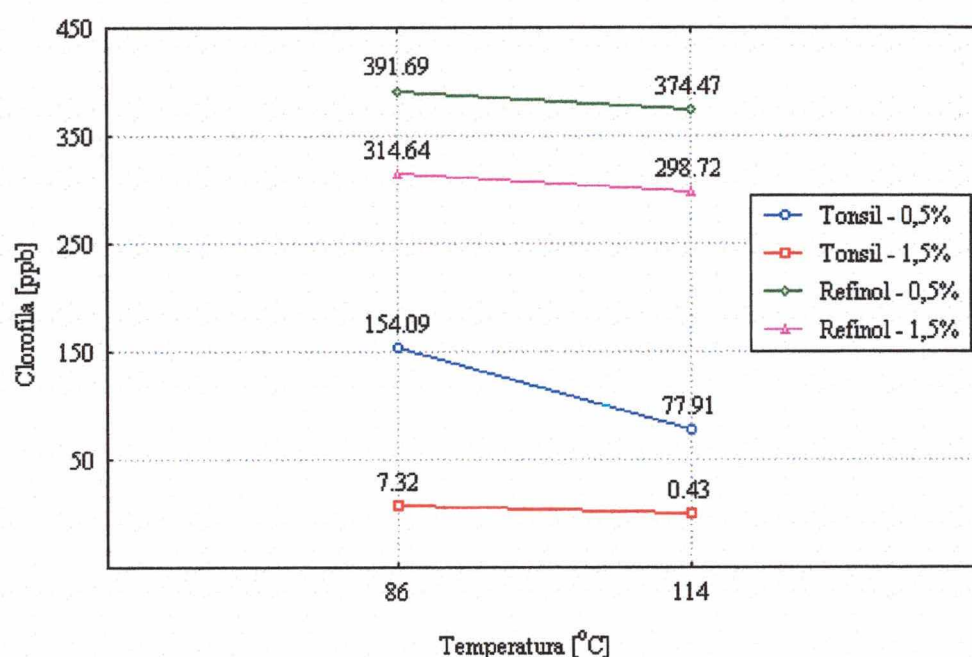


Figura 4.21 - Efeito da mudança de nível na temperatura sobre a concentração de clorofila

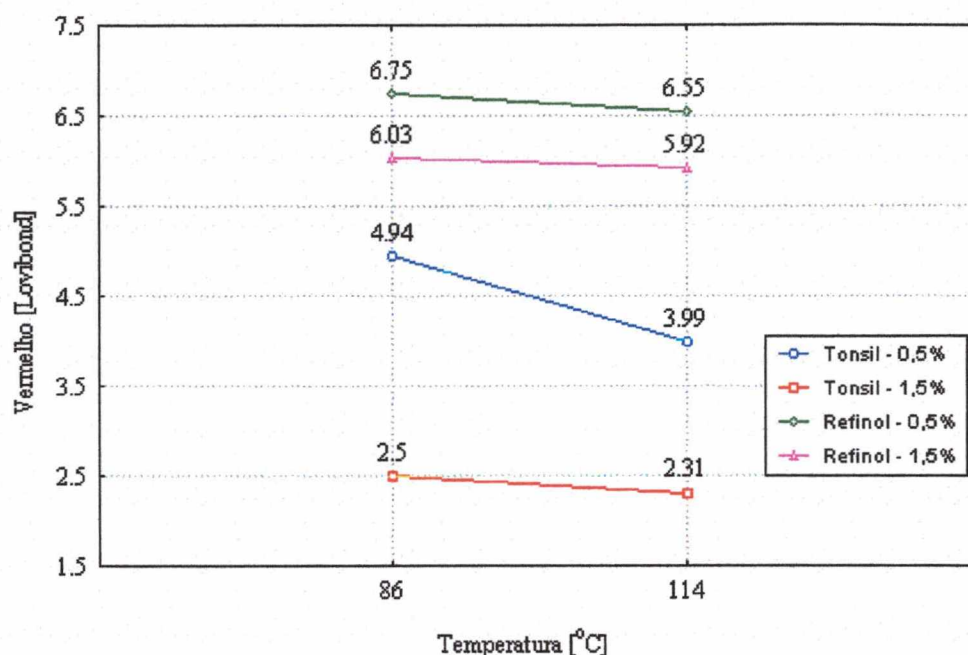


Figura 4.22 - Efeito da mudança de nível na temperatura sobre a cor vermelho

Além das análises individuais feitas anteriormente, podemos, ao comparar os resultados obtidos para cor e concentração de clorofila, ter uma idéia melhor da influência dos três fatores sobre estes resultados. Para tanto dividiu-se as leituras a 30 minutos pelos respectivos valores obtidos no início de cada ensaio a fim de se obter dados adimensionais.

Com o auxílio da Figura 4.23 verifica-se que todos os efeitos têm o mesmo sinal para ambos os resultados, ou seja, nenhum fator ou interação entre eles provoca efeito inverso entre a concentração de clorofila e a cor vermelho. Sempre que uma aumenta a outra também aumenta, e vice-versa.

A influência individual dos três fatores é maior na concentração de clorofila. Isto se deve à não linearidade entre a concentração de clorofila e a cor vermelho Lovibond. Conforme as análises em separado, as mudanças de nível da temperatura e do percentual de terra produzem melhores resultados, enquanto que o efeito indesejado de uma concentração final maior, ao trocar-se o adsorvente A pelo B, fica melhor evidenciado na Figura 4.23 .

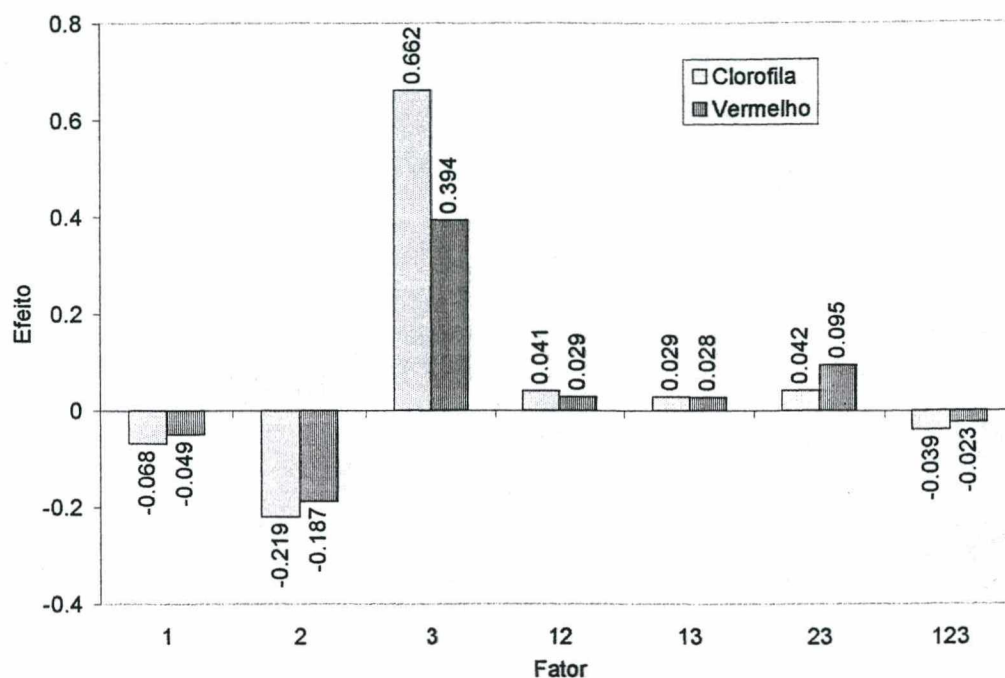


Figura 4.23 - Comparação dos efeitos sobre a concentração de clorofila e a cor vermelho Lovibond

4.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL TIPO ESTRELA

A matriz dos coeficientes, X , juntamente com os resultados da concentração de clorofila, y_1 , e cor vermelho, y_2 , após 30 minutos de cada ensaio, são dados na Tabela 4.9. As colunas referentes a x_1^2 , x_2^2 e x_1x_2 são obtidas elevando-se ao quadrado ou multiplicando-se as colunas apropriadas na matriz de planejamento representada na Tabela 3.3.

Tabela 4.9 - Matriz de contrastes e resultados do planejamento fatorial estrela

Ensaio	Média	x_1	x_2	x_1^2	x_2^2	x_1x_2	y_1 [ppm]	y_2 [vermelho]
E1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	0,15	4,9
E2	+1	+1	-1	+1	+1	-1	0,08	3,9
E3	+1	-1	+1	+1	+1	-1	0,01	2,5
E4	+1	+1	+1	+1	+1	+1	0,00	2,3
E9	+1	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0	0,06	3,6
E10	+1	$+\sqrt{2}$	0	2	0	0	0,00	2,3
E11	+1	0	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0,21	5,3
E12	+1	0	$+\sqrt{2}$	0	2	0	0,00	2,3
E13	+1	0	0	0	0	0	0,02	2,7
E14	+1	0	0	0	0	0	0,01	2,5
E15	+1	0	0	0	0	0	0,01	2,6

Os parâmetros do modelo quadrático são obtidos através do vetor coluna **p** resultante da expressão dada pela Equação 4.6.

$$\mathbf{p} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^t \mathbf{y}) \quad (4.6)$$

Tem-se, então, como resultado a Equação 4.7,

$$C_{CLA} = 0,998 - 0,701x - 0,01y + 0,178x^2 + 0,002xy + 3,154 \times 10^{-5}y^2 \quad (4.7)$$

onde a concentração de clorofila A, C_{CLA} , obtida é dada em ppm, x corresponde ao percentual de terra cuja faixa experimental foi de 0,3 a 1,7 %, e y representa a temperatura, que varia de 80 a 120 °C. As definições de x e y são válidas também para a Equação 4.8, cujo resultado é a cor vermelho na escala Lovibond, $R_{Lovibond}$.

$$R_{Lovibond} = 20,965 - 9,77x - 0,221y + 2,468x^2 + 0,027xy + 0,001y^2 \quad (4.8)$$

Na Figura 4.24 tem-se a superfície de resposta descrita pela Equação 4.4, juntamente com os dados experimentais usados para obtenção dos parâmetros desta equação. A Figura 4.25 representa a superfície de resposta dada pela Equação 4.8; nesta figura também são apresentados os resultados experimentais correspondentes.

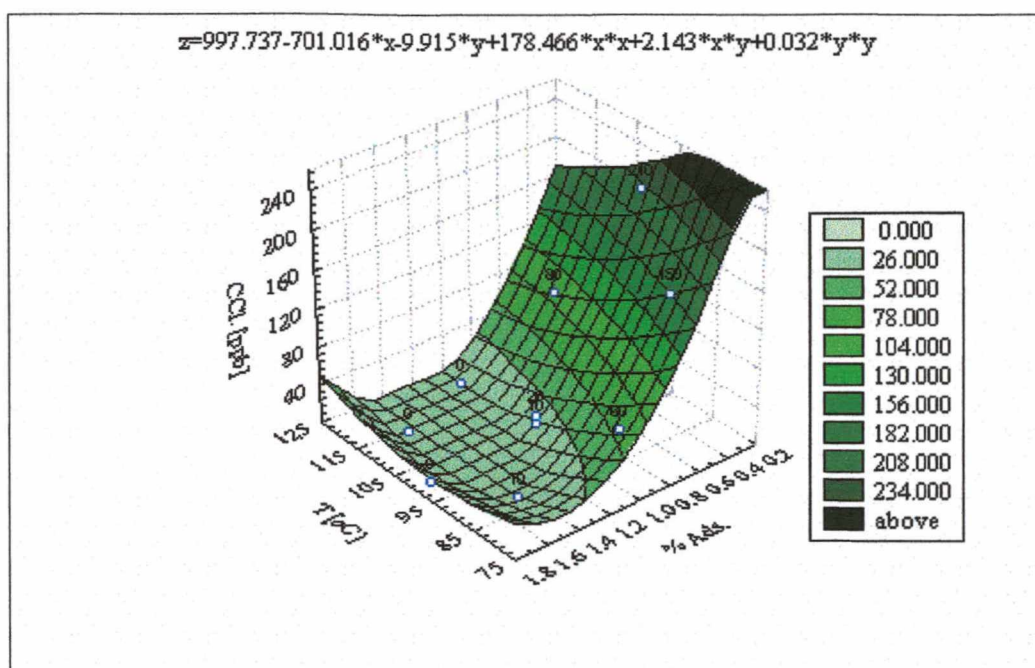


Figura 4.24 - Superfície de resposta descrita pela equação 4.7 que correlaciona a concentração de clorofila com a temperatura e o percentual de terra (Tonsil Actisil 220FF)

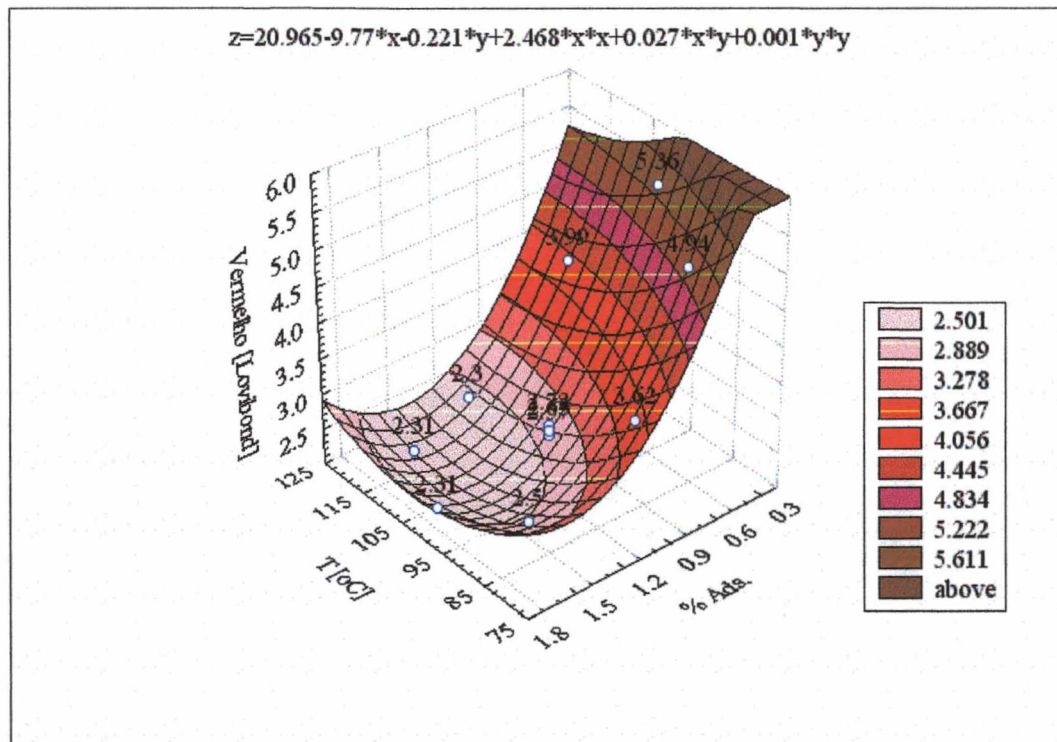


Figura 4.25 - Superfície de resposta descrita pela equação 4.8 que correlaciona a cor vermelho com a temperatura e o percentual de terra (Tonsil Actisil 220FF)

4.7 CÁLCULO DAS CONSTANTES CINÉTICAS

Para o cálculo das constantes cinéticas foram testados os modelos apresentados na Tabela 2.3, e também o modelo proposto por BRIMBERG (1982), Equação 2.3.

$$\ln\left(\frac{C}{C_o}\right) = -k\sqrt{t} \quad (2.3)$$

O modelo que melhor ajustou, na média, os ensaios experimentais do planejamento estrela, como pode ser visto na Tabela 4.10, onde apresentam-se os coeficientes de correlação obtidos, foi o modelo empírico de Brimberg.

Tabela 4.10 – Comparação entre os coeficientes de correlação dos vários modelos testados

	E1	E2	E3	E4	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15
M1	0,104	0,118	0,937	0,828	0,591	0,954	0,320	0,975	0,783	0,792	0,781
M2 (0,5)	0,538	0,547	0,022	0,083	0,034	0,544	0,001	0,777	0,488	0,827	0,055
M2 (1,5)	0,551	0,568	0,678	0,287	0,832	0,990	0,567	0,981	0,990	0,975	0,996
M2 (2,0)	0,813	0,809	0,564	0,427	0,830	0,873	0,743	0,913	0,871	0,866	0,892
M2 (3,0)	0,980	0,951	0,344	0,212	0,707	0,662	0,920	0,858	0,640	0,656	0,662
M3	0,872	0,594	0,741	0,069	0,061	0,770	0,870	1,000	0,261	0,059	0,151
M4	0,909	0,712	0,034	0,000	0,619	0,010	0,897	1,000	0,880	0,154	0,366
M5	0,884	0,673	0,703	0,145	0,083	0,631	0,917	1,000	0,266	0,104	0,177
M6	0,421	0,752	0,957	0,884	0,615	0,980	0,787	1,000	0,899	0,961	0,922
Brimberg	0,888	0,993	0,997	0,933	0,976	0,996	0,987	0,977	0,996	0,972	0,996

Na Figura 4.26 são apresentadas as cinéticas de branqueamento na forma linearizada, de acordo com a Equação 2.3.

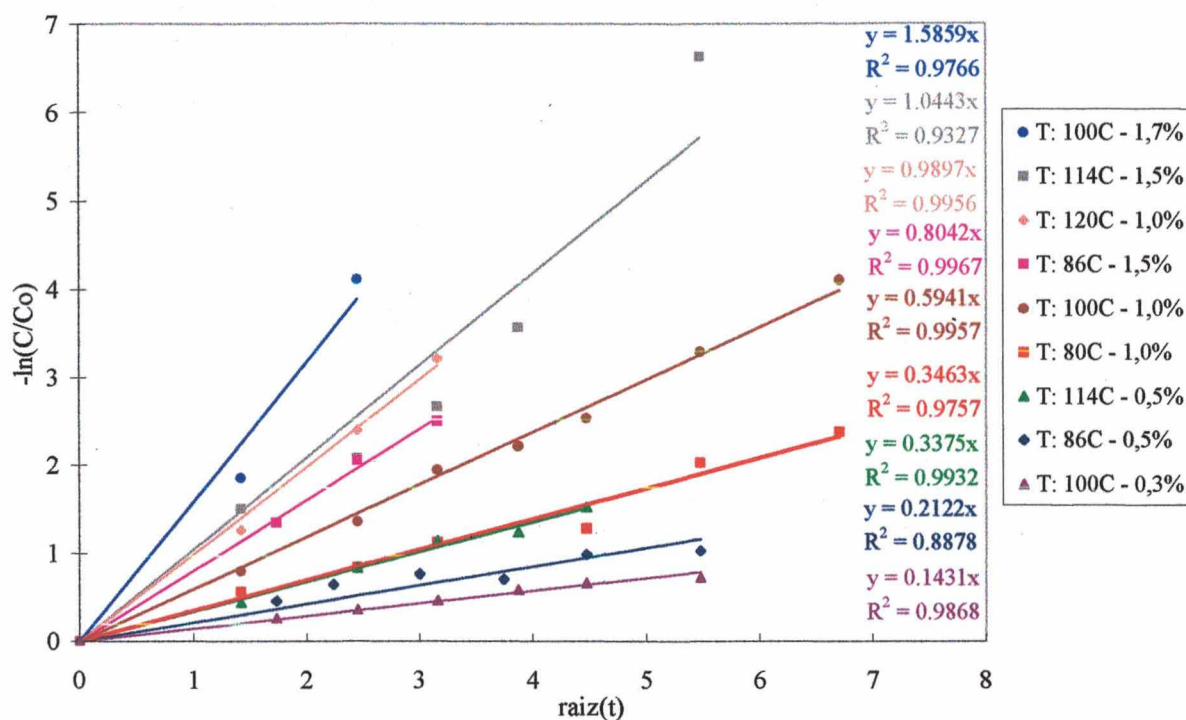


Figura 4.26 - Linearização dos ensaios cinéticos para obtenção das constantes

Os valores das constantes cinéticas estão agrupados na Tabela 4.11 juntamente com as respectivas temperaturas e dosagens de terra de cada ensaio.

Tabela 4.11 – Constantes cinéticas obtidas pelo modelo de BRIMBERG em função das temperaturas e dosagens do adsorvente A

Ensaio	Temperatura, °C	Terra, %	k, min ^{-1/2}
1	80	1,0	0,35
2	86	0,5	0,21
3	86	1,5	0,80
4	100	0,3	0,14
5	100	1,0	0,59
6	100	1,7	1,59
7	114	0,5	0,34
8	114	1,5	1,04
9	120	1,0	0,99

Na análise dos efeitos da temperatura e percentual de terra sobre o processo de branqueamento observou-se que o efeito principal de cada um, bem como a interação entre estes fatores são significativos. Abaixo são apresentados os resultados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção com suas respectivas curvas de ajuste.

As cinéticas de branqueamento a 86 °C para 0,5 e 1,5 % de terra estão apresentadas na Figura 4.27 . Os pontos representam os dados experimentais e as linhas correspondem às curvas de ajuste construídas a partir dos valores da Tabela 4.11 ; o valor que aparece na legenda corresponde ao percentual de terra utilizado em cada corrida.

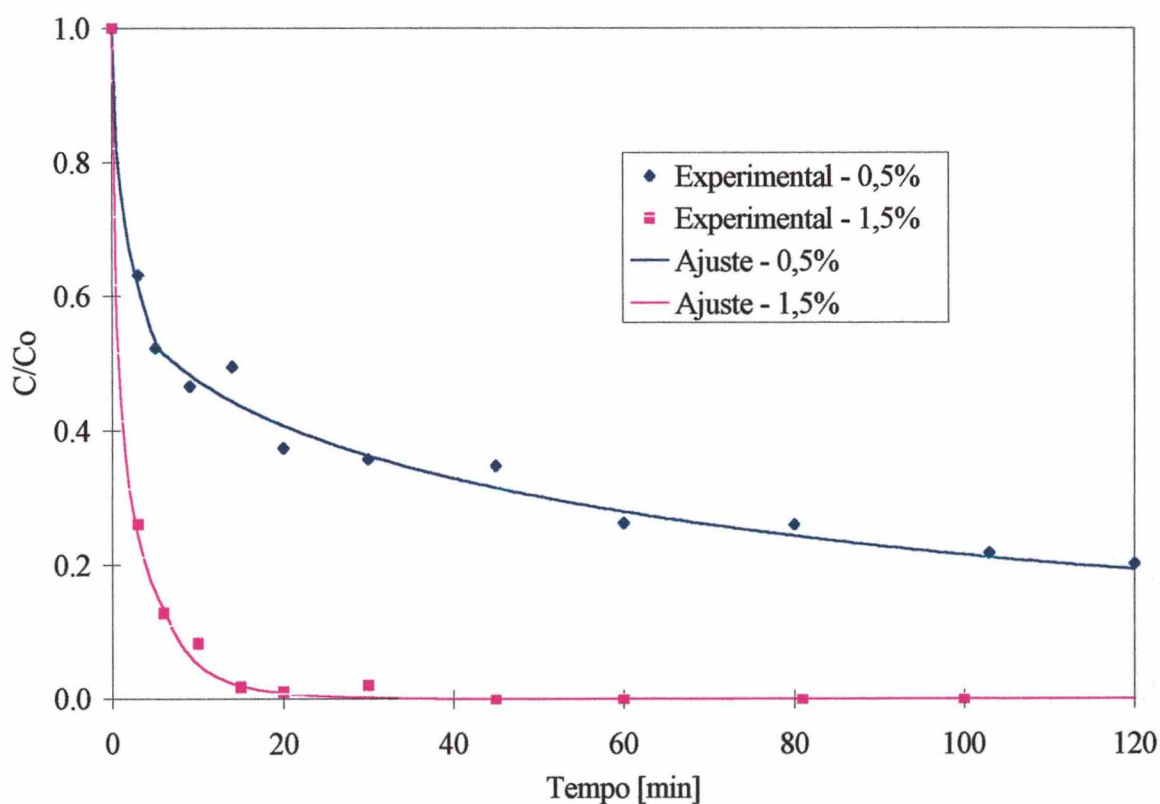


Figura 4.27 - Cinéticas de adsorção a 86 °C

Na Figura 4.27 vê-se a descontinuidade do ajuste (após aproximadamente 5 minutos de ensaio) para a curva de 0,5% de adsorvente em função das etapas de adsorção rápida e lenta.

Estas etapas também estão presentes no branqueamento com 1,5 % de adsorvente. No entanto, a separação entre elas não é tão evidente.

O mesmo procedimento foi adotado para o ajuste das cinéticas de adsorção nas demais temperaturas estudadas. Na Figura 4.28 estão graficadas as curvas obtidas a 100 °C; na Figura 4.29 tem-se os resultados dos ensaios a 114 °C, e na Figura 4.30 as cinéticas de remoção a 80 e 120°C.

Como foi indicado anteriormente com o ajuste pelo modelo quadrático, a dependência da concentração com o percentual de terra não é linear. A Figura 4.28 demonstra claramente esta influência, pois comparando-se a concentração de equilíbrio das três curvas vê-se que a diferença entre os valores para 0,3 e 1,0 % é maior que a diferença entre 1,0 e 1,7% embora o acréscimo de adsorvente seja de 0,7 % em ambos os casos.

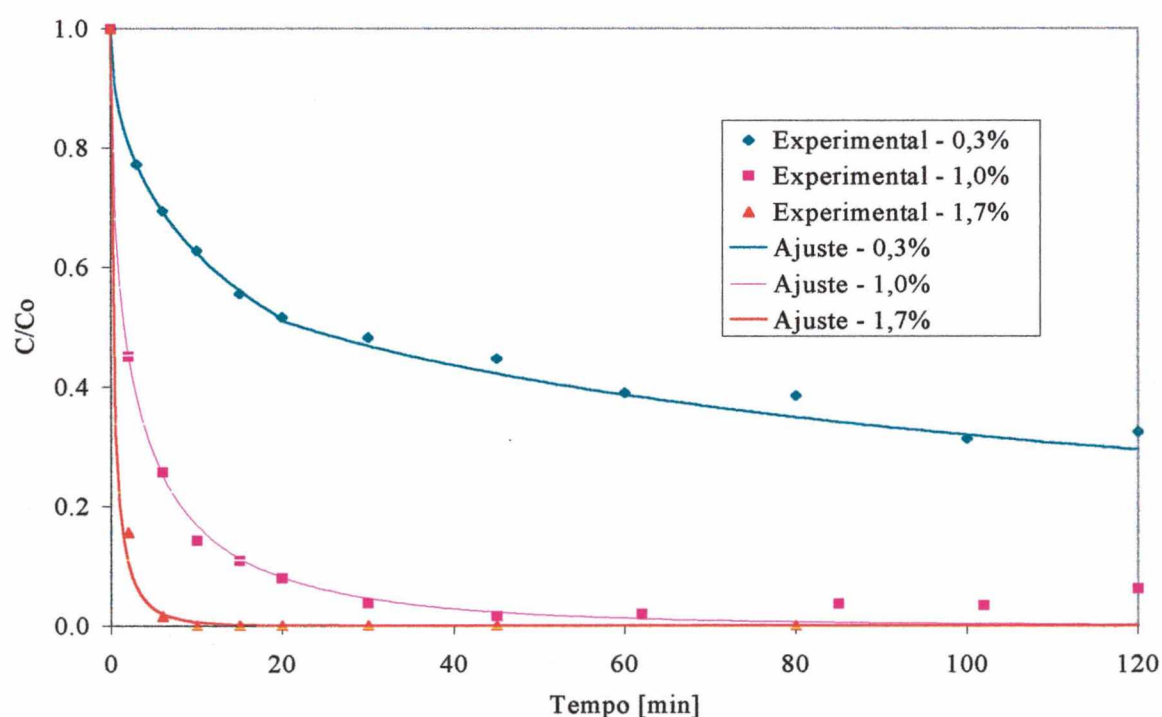


Figura 4.28 - Cinéticas de adsorção a 100 °C

Comparando-se as Figuras 4.27 e 4.29 observa-se que a mesma mudança no percentual de terra é mais significativa a 86 do que a 114 °C. Isto pode ser explicado com base na análise para 30 minutos de branqueamento em que o modelo quadrático ajusta os resultados experimentais, e que os coeficientes dos termos referentes à temperatura são menores que os coeficientes relativos ao percentual de adsorvente.

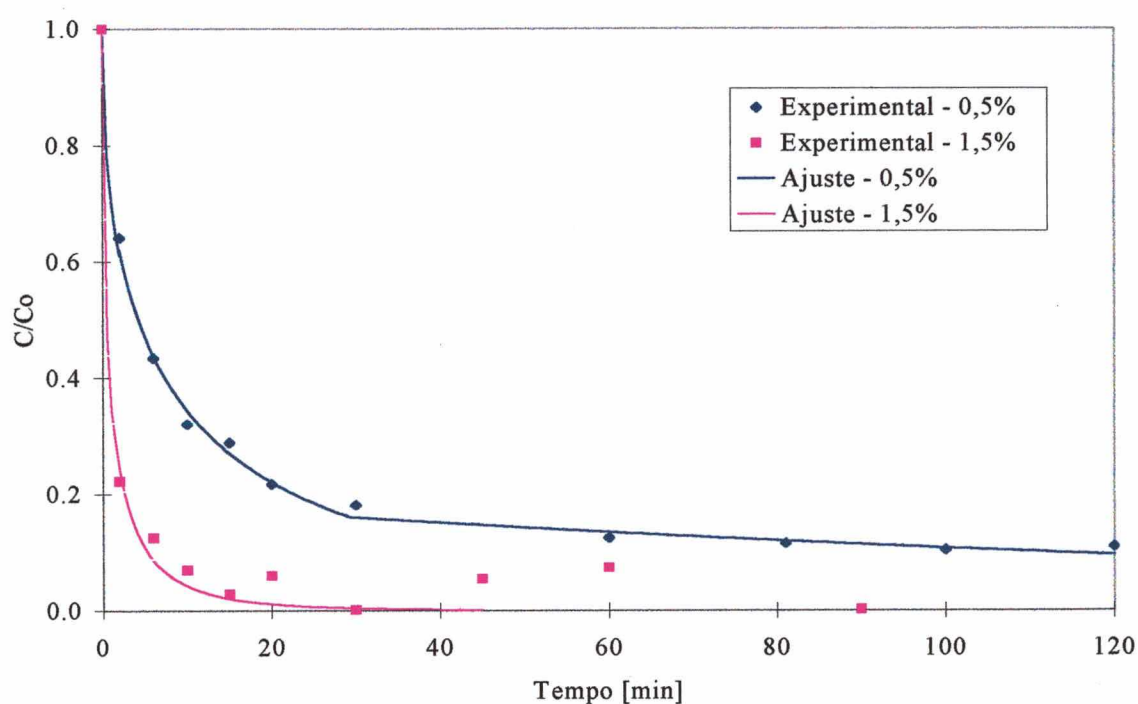


Figura 4.29 - Cinéticas de adsorção a 114 °C

A Figura 4.30 permite observar o efeito isolado da temperatura. Em ambas as curvas foi utilizado 1% de adsorvente. Como esperado, a adsorção ocorreu de forma mais lenta a 80 do que a 120 °C; no entanto, a concentração de equilíbrio (após duas horas de ensaio) é praticamente a mesma.

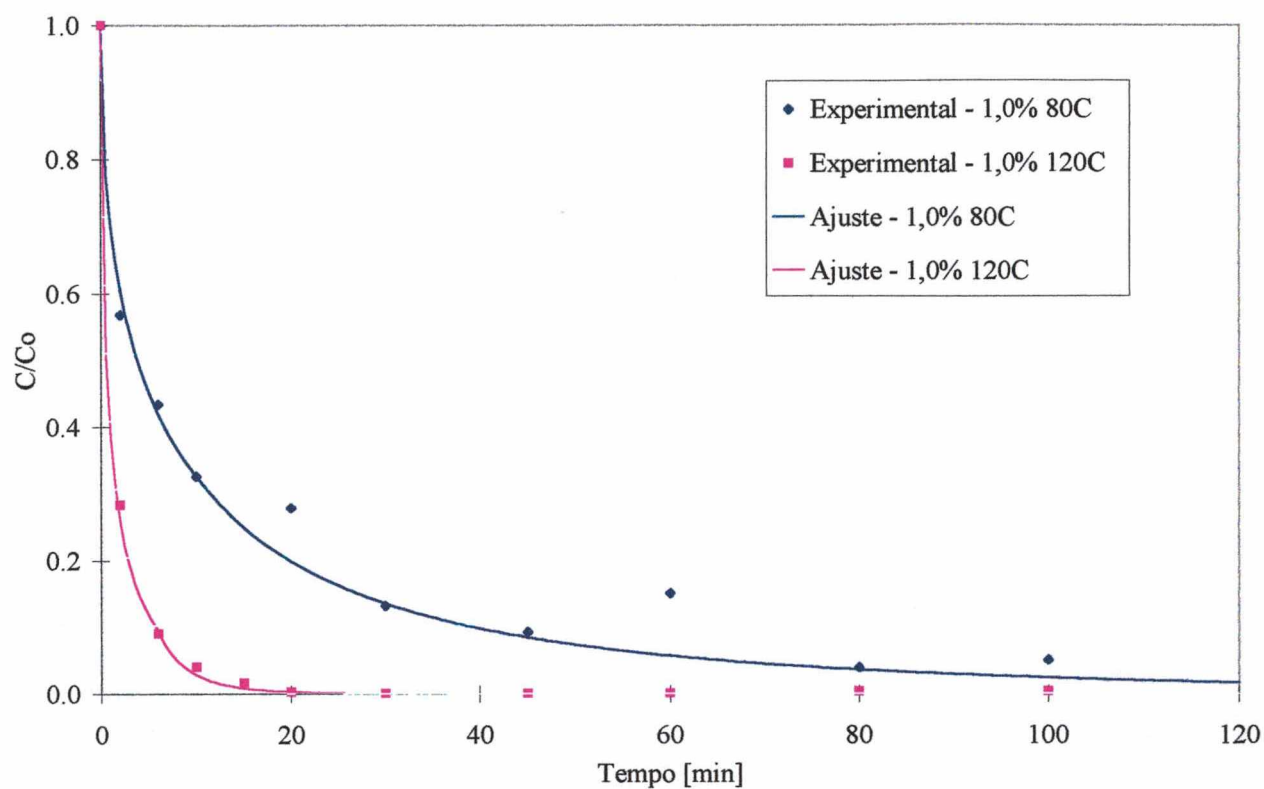


Figura 4.30 - Curvas cinéticas a 80 e 120 °C

Os dados experimentais, apresentados nas figuras 4.25 a 4.28, permitem observar que após 30 minutos de branqueamento não ocorre uma redução significativa na concentração de pigmentos do óleo, e que em alguns ensaios, principalmente nos de maior temperatura e dosagens de terra, verifica-se um aumento na coloração do óleo. Resultados semelhantes foram relatados por BRIMBERG (1982) e atribuídos ao mecanismo de desagregação coloidal das moléculas de pigmentos.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram testados dois adsorventes comerciais, cuja principal diferença consiste no tratamento ácido conferido durante a produção dos mesmos. O adsorvente Tonsil Actisil 220 FF (denominado adsorvente A) recebeu uma forte ativação ácida, enquanto o adsorvente Refinol Complex modificado (denominado adsorvente B) é pouco ativado, considerado como terra de branqueamento natural.

Foram realizados testes de branqueamento de óleo de soja a fim de avaliar o grau de influência das principais variáveis que afetam este processo, sendo estas, temperatura, quantidade de adsorvente e tipo de adsorvente. Como os valores utilizados para temperatura e quantidade de adsorvente encontram-se dentro dos limites referenciados na literatura (PATTERSON, 1992), já havia uma expectativa de que o aumento destas variáveis provocaria um branqueamento mais eficaz (reportado como redução tanto do teor de clorofila como da cor Vermelho Lovibond), porém pôde-

se constatar o quanto cada variável contribuiu para a remoção de pigmentos e também a interação entre estas variáveis.

As medidas de concentração de clorofila e cor Vermelho Lovibond foram obtidas a partir das curvas de calibração apresentadas abaixo, que relacionam estas medidas com a leitura de absorbância da amostra a 420nm.

$$R_{\text{Lovibond}} = 8,97(A_c/A_{co})^3 - 15,89(A_c/A_{co})^2 + 11,92(A_c/A_{co}) + 2,3 \quad (3.3)$$

$$C_{\text{CLA}} = 0,4304(A_c/A_{co}) \quad (3.4)$$

Comparando-se o efeito das variáveis estudadas sobre a cor Vermelho Lovibond e sobre a concentração de clorofila, verificou-se que a concentração é a variável mais sensível às mudanças nas condições operacionais.

A análise do efeito destas variáveis foi realizada para os resultados após trinta minutos de branqueamento, e permitiu verificar que o aumento na temperatura de 86 para 114°C reduziu em média 27 ppb de clorofila e 0,36 de cor Vermelho Lovibond; enquanto que o aumento no percentual de terra foi mais significativo, pois a mudança de 0,5 para 1,5% de adsorvente reduziu em média 92 ppb de clorofila e 1,37 de cor Vermelho Lovibond. Contudo, a variável mais significativa foi o tipo de adsorvente, pois a troca do adsorvente A pelo B provocou um aumento médio de 282 ppb de clorofila e de 2,88 de cor Vermelho Lovibond.

Estes resultados motivaram a escolha do adsorvente A para os testes necessários à construção de modelos, que permitem calcular a concentração de clorofila e a cor Vermelho Lovibond em função da temperatura e quantidade de adsorvente empregada. Os modelos obtidos estão apresentados abaixo e são válidos para trinta minutos de branqueamento, temperaturas entre 80 e 120°C e percentuais de terra de 0,3 a 1,7%:

$$C_{Cl.A} = 0,998 - 0,701x - 0,01y + 0,178x^2 + 0,002xy + 3,154 \times 10^{-5}y^2 \quad (4.4)$$

$$R_{Lovibond} = 20,965 - 9,77x - 0,221y + 2,468x^2 + 0,027xy + 0,001y^2 \quad (4.5)$$

O melhor desempenho na remoção de pigmentos do adsorvente A em relação ao adsorvente B, foi atribuído à ativação ácida do primeiro. Foram realizadas análises físicas nos adsorventes a fim de se compreender melhor o efeito da ativação sobre os mesmos. Verificou-se que o adsorvente A possui uma área específica ($62,86 \text{ m}^2/\text{g}$) cerca de duas vezes superior à área do adsorvente B ($34,76 \text{ m}^2/\text{g}$); o adsorvente A apresentou uma estrutura menos cristalina (atribuída ao tratamento térmico e ativação ácida) que o adsorvente B; no entanto, o adsorvente B apresentou distâncias interatômicas maiores em relação às do adsorvente A. Constatou-se ainda, através de uma análise de microscopia eletrônica de varredura que o adsorvente A é mais homogêneo que o adsorvente B.

É importante destacar que os adsorventes foram avaliados apenas quanto à sua capacidade de remoção de pigmentos, e que a escolha de um adsorvente em detrimento de outro deve considerar também outros fatores como, rendimento de filtração, fixação da cor por oxidação e alteração na estrutura dos pigmentos, remoção de cor do óleo na etapa de desodorização, etc.

Os ensaios de branqueamento foram conduzidos por duas horas, sendo retiradas amostras ao longo do tempo para construção das cinéticas experimentais de branqueamento. Vários modelos cinéticos clássicos foram testados para o ajuste dos dados experimentais, porém o que mostrou-se mais adequado às diversas condições experimentais foi o modelo empírico proposto por BRIMBERG (1992) para o branqueamento de óleo de colza. Este modelo foi utilizado por vários pesquisadores de branqueamento de óleos vegetais e apesar de tentativas de se explicar o mecanismo que ocorre durante a adsorção dos pigmentos, MOKAYA et al. (1994) relata que este processo ainda não foi esclarecido.

Foram obtidas as constantes cinéticas do modelo de Brimberg para cada condição analisada, permitindo assim prever a concentração de pigmentos ao longo do tempo em reatores descontínuos de branqueamento. Contudo, as constantes citadas referem-se à fase inicial de branqueamento, onde ocorre a rápida adsorção dos pigmentos.

Uma importante constatação é que o tempo de branqueamento realmente não deve exceder os trinta minutos, pois após este período, a redução na concentração de pigmentos é, na maioria dos casos testados, muito pequena. E ainda, se o tempo de contato com a terra for muito prolongado, verifica-se um escurecimento do óleo devido à oxidação e alteração da estrutura do pigmento.

6. SUGESTÕES

Este trabalho pode ser continuado, usando-se os resultados obtidos como base para construção de um programa que permita simular o desempenho do reator de branqueamento, variando-se as condições operacionais e características do óleo e do adsorvente.

As constantes cinéticas obtidas neste trabalho são adequadas para o tipo de óleo e adsorvente utilizados. Em função da escassez de publicações com dados semelhantes e da importância destas informações para a indústria de refino de óleos, sugere-se a criação de um banco de dados para outros óleos vegetais e adsorventes comerciais.

Muitas indústrias utilizam o processo de branqueamento contínuo, sendo portanto interessante relacionar os resultados do processo descontínuo com o contínuo.

Um estudo detalhado do efeito de fixação da cor observado para o branqueamento prolongado, pode ajudar a compreender o mecanismo de adsorção dos pigmentos, além de fornecer informações que podem ser utilizadas na avaliação do efeito do tempo de contato adicional entre terra e óleo devido ao período de filtração.

Durante os ensaios de branqueamento foram observadas oscilações nos valores de absorbância, atribuídos por BRIMBERG (1992) ao mecanismo de desagregação coloidal das

moléculas de pigmento no óleo. A exploração do fenômeno que provoca essas oscilações, também por nós observadas em vários ensaios, pode auxiliar no esclarecimento do mecanismo de remoção de pigmentos e, além de permitir uma melhor compreensão do processo de branqueamento, pode também fornecer informações úteis no desenvolvimento de novos adsorventes.

Embora os adsorventes neutros sejam em princípio menos eficientes na remoção de pigmentos coloridos, sugere-se a realização de estudos com o intuito de se desenvolver adsorventes menos ácidos, que atendam às exigências do mercado em relação à cor final dos óleos refinados, mas que também levem em consideração outros fatores tais como influência de produtos secundários formados durante o processo de branqueamento sobre a saúde humana.

TEOR DE MATÉRIA INSAPONIFICÁVEL (TMI) E ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O teor de matéria insaponificável serve para detectar substâncias dissolvidas no óleo que após a saponificação são solúveis em solventes orgânicos causando problemas de perda de material durante evaporação, formação de emulsão, saponificação incompleta, hidrólise de sabão e extração conjunta de ácidos graxos. O TMI pode ser obtido do índice de saponificação, que é utilizado para prever problemas de saponificação incompleta, uma vez que a soma dos dois deve totalizar 100% e a metodologia deste é mais simples (BARRERA-ARELLANO, 1998).

ÍNDICE DE REFRAÇÃO E ÍNDICE DE IODO

Define-se índice de refração como a razão entre a velocidade da luz no vácuo (ar) pela velocidade da luz no óleo; é dependente da temperatura e relaciona-se com o grau de insaturação (cis, trans), o comprimento da cadeia, teor de AGL e glicerídios parciais. A medida do grau de insaturação dos ácidos graxos é determinada pelo índice de iodo.

TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

A análise da composição de ácidos graxos é feita por cromatografia gasosa e permite identificar-se os de cadeia longa, cadeia curta, saturados e insaturados, enquanto que a análise do teor de ácidos graxos livres indica a ocorrência de AGL resultante da hidrólise de triglicerídios, é expresso em % do AGL predominante. Deste tem-se o índice de acidez (IA) conforme Equação A.1.

$$IA = 1,99 * \%AGL \quad (A.1)$$

EXTINÇÃO ESPECÍFICA

O óleo ou gordura a ser analisado é dissolvido num solvente adequado (isooctano, cyclohexano ou outro solvente capaz de dissolver completamente o óleo) e a extinção da solução é então determinada num comprimento de onda, na faixa do ultravioleta, específico ao solvente puro. PATTERSON (1992) define a extinção (densidade ótica, absorbância) como $\log(I_0/I)$, sendo I_0 a intensidade da luz que entra no meio contendo o óleo e I a intensidade da luz que sai. Assumindo-se que não há reação química entre o soluto e o solvente tem-se que a absorbância varia com a concentração molecular do soluto e com o comprimento da trajetória da luz através da solução. Esta análise fornece informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de preservação e mudanças provocadas durante o processamento.

ÍNDICE DE PERÓXIDO (IP)

Detecta compostos primários da oxidação que afetam a rancidez do óleo, é expresso como meq peróxido/kg amostra que oxida potássio iodado (KI) nas condições do teste. O método é empírico e qualquer variação no procedimento do teste pode gerar variações no resultado. Logo após a desodorização tem-se IP igual a zero ou pelo menos menor que 1,0.

ÍNDICE DE ANISIDINA (AN)

Serve para determinar compostos da oxidação secundária (cetonas e aldeídos) que por sua estrutura polar são adsorvidos nos sítios ativos do adsorvente. Estes produtos da oxidação apresentam grande absorção a 350 nm (PATTERSON, 1992). É um método empírico e os resultados devem ser relacionados com experimentos de estabilidade para o mesmo tipo de óleo. Para o óleo de soja valores inferiores a 2-3 após a desodorização indicam boa estabilidade do óleo (MAG, 1994).

VALOR TOTOX

Engloba os índices de peróxido e anisidina, é utilizado quando não se tem dados completos sobre o estado presente e a história passada de um óleo em termos de oxidação. Como um peróxido é uma fonte potencial de dois aldeídos adotou-se a expressão dada pela Equação A.2. Um totox abaixo de 10 sugere um bom óleo cru, (PATTERSON, 1992; BARRERA-ARELLANO, 1998).

$$\text{Totox} = 2 \cdot \text{IP} + \text{An} \quad (\text{A.2})$$

ESTABILIDADE OXIDATIVA

O ensaio de estabilidade oxidativa é feito para predizer a vida útil do óleo. Determina o período de indução que equivale ao fim da etapa inicial da oxidação, em termos de análise corresponde ao tempo necessário para que em condições definidas uma amostra de óleo alcance um IP pré-estabelecido. Pode-se utilizar vários métodos, porém, como são empíricos deve-se estabelecer experimentalmente uma relação entre o resultado do método e a qualidade real do óleo.

FÓSFORO

Para determinar-se o teor de fósforo por espectrofotometria é necessária uma preparação prévia da amostra, que consiste em incineração para eliminar-se matéria orgânica, dissolução da cinza em ácido hidrocloreídrico, neutralização da solução e adição de molibdato de amônia para formar uma solução azul de fosfomolibdato de amônia.

DENSIDADE DO ÓLEO DE SOJA

A densidade do óleo de soja, em g/mL, para temperatura na faixa de 23,9 a 110 °C, é definida segundo COUPLAND (1997) pela Equação A.3. O valor determinado no laboratório a 23 °C (0,919 g/mL) está em excelente acordo com esta equação (0,92 g/mL).

$$\rho = (934,41 - 0,67T) / 1000 \quad (\text{A.3})$$

VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA

A viscosidade do óleo de soja neutro seco foi determinada através de viscosímetro Brookfield tipo spindle, modelo RVF, para várias temperaturas. Os dados experimentais e a curva de ajuste linear são apresentados na Figura A.1. O resultado do ajuste é dado pela Equação A.4 onde, μ é a viscosidade em centipoise, e T a temperatura em °C.

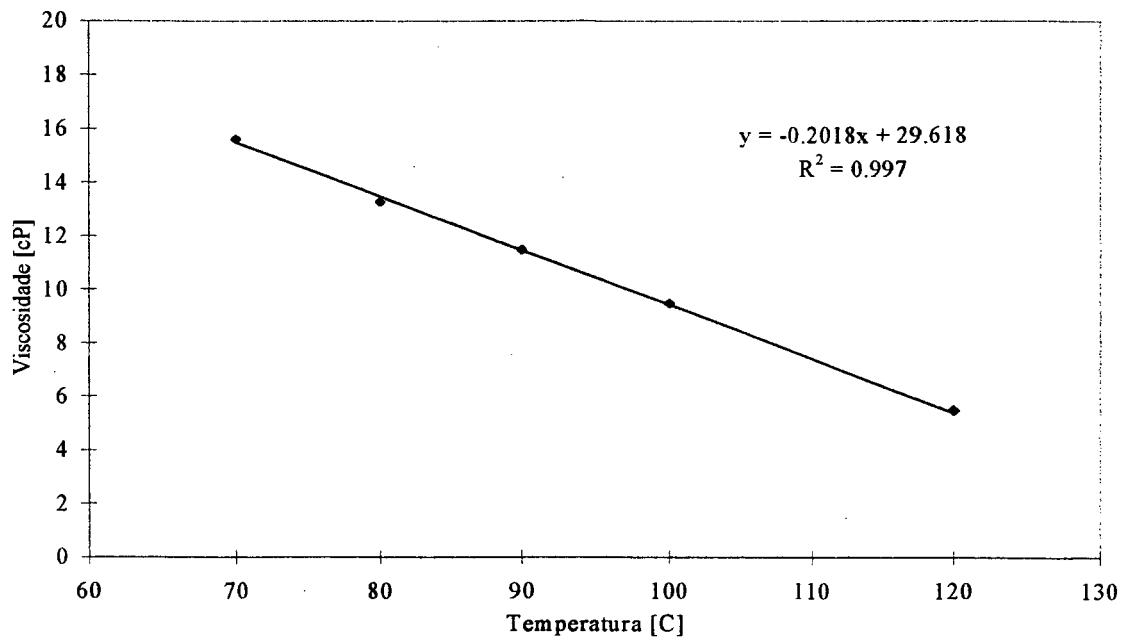


Figura A.1 - Correlação para a viscosidade do óleo de soja

$$\mu = -0,2T + 29,6 \quad (\text{A.4})$$

Esta equação foi obtida para uma variação de temperatura entre 70 e 100 °C. Embora o branqueamento esteja sendo analisado até 120 °C, o valor da viscosidade neste ponto não foi lido devido a limitação do equipamento. O perfil linear da curva permite extrapolações, porém apenas para temperaturas próximas a faixa estudada, pois o valor encontrado no laboratório a 26 °C (46,5 cP) difere muito do valor calculado pela equação (24,4 cP).

ANEXO B - CRITÉRIO DE WEISZ-PRATER PARA DIFUSÃO

INTERNA

O critério de Weisz-Prater (C_{WP}), conforme Equação B.1, consiste na razão entre a velocidade atual de reação e a velocidade de difusão. Se $C_{WP} \ll 1$ então não existe limitação por difusão e consequentemente não há gradiente de concentração dentro da partícula, porém quando $C_{WP} \gg 1$ a difusão interna limita fortemente a reação.

$$C_{WP} = \frac{-r'_{A(obs.)} \rho_p R^2}{D_{eff} C_{AS}} \quad (B.1)$$

onde $-r'_{A(obs.)}$ é a taxa de reação observada, ρ_p é a densidade da partícula (adsorvente), R é o raio médio do adsorvente, D_{eff} é a difusividade efetiva de massa e C_{AS} é a concentração na superfície externa.

A difusividade efetiva de massa, D_{eff} , é obtida através da Equação B.2,

$$D_{eff} = \frac{D_{AB} \cdot \theta}{\tau} \quad (B.2)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão, θ é a fração de vazios ou porosidade e τ é a tortuosidade.

O coeficiente de difusão do soluto A no solvente B é definido pela Equação B.3,

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0,6}} \quad (B.3)$$

onde ϕ é o fator de associação do solvente B ($\phi_{\text{água}}=2,6$; $\phi_{\text{metanol}}=1,9$; $\phi_{\text{etanol}}=1,5$; $\phi_{\text{outros solventes}}=1,0$), M_B é o peso molecular do solvente, η_B é a viscosidade do solvente e V_A é o volume molar do soluto A.

O cálculo do volume molar do soluto segue a Equação B.4,

$$V_A = 0,285 * V_c^{1,048} \quad (B.4)$$

onde V_c é o volume crítico do soluto, que para compostos orgânicos pode ser estimado pelo método de contribuição de grupo, conforme modelo proposto por Vetere (PERRY, 1984), Equação B.5

$$V_c = 33,04 + \left(\sum M_i \cdot \Delta V_i \right)^{1,029} \quad (\text{B.5})$$

onde M_i é o peso molecular do grupo i e ΔV_i é o volume devido à contribuição do grupo i (PERRY, 1984). Na Tabela B1 são apresentados os valores de ΔV_i e M_i para a molécula de clorofila.

Tabela B.1 – Valores de peso molecular e volume de contribuição de grupo para a Clorofila

Grupo	Nº vezes (n)	ΔV_i	M_i	$\Delta V_i \cdot M_i \cdot n$
 —N—	4	1,883	14	105,45
—COO—	2	1,607	44	141,42
 —C=O (anel)	1	1,5	28	42,00
=CH ₂	1	2,94	14	41,16
CH ₃	6	2,888	15	259,92
CH ₂	4	2,888	14	161,73
CH	6	2,813	13	219,41
C	16	2,813	12	540,10
Phetyl				805,75
Somatório:				2316,93

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

____, **Analisi Comparativa fra il Trattamento Tradizionale e quello com Refinol Complex.**

Delta Assessoria Técnica Empresarial Ltda. (Relatório Técnico).

____, **Chlorophyll Pigments; Official Method.** Am. Oil Chem. Soc. Cc 13d-55, 1993.

____, **Determination of Specific Extinction of Oils and Fats, Ultraviolet Absorption; Official Method.** Am. Oil Chem. Soc., 1993.

____, **El Color en los Aceites.** Aceites y Grasas, pp. 42-47, setembro, 1994.

____, **Moisture and Volatile Matter; Official Method.** Am. Oil Chem. Soc., 1989.

____, **p-Anisidine Value; Official Method.** Am. Oil Chem. Soc. Cd 18-90, 1987.

____, **Peroxide Value Acetic Acid-Chloroform Method; Official Method.** Am. Oil Chem. Soc. Cd 8-53, 1996.

____, **Survey by a Working Party of the DGF, 135th Report – Bleaching of Edible Fats and Oils II.** Fat Sci. Technol, vol. 95, n. 9, pp. 321-325, 1993.

ANDERSEN. In Patterson (1992) pg. 226.

- BARRERA-ARELLANO, D. **Curso de Química de Lipídios (apostila)**. Laboratório de Óleos e Gorduras - DTA-FEA-UNICAMP, 1998.
- BARRICHELLO, N.J. **Manual de Caracterização de Catalisadores**. IBP, 1995.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.
- BRAT, T.J., ZAJIC, J. **Bleaching of Vegetable Oils II: Kinetics of the Bleaching Process**. Fat Sci. Technol, vol. 94, n. 8, pp. 312-317, 1992.
- BRIMBERG, U.I. **Kinetics of Bleaching of Vegetable Oils**. J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 59, n. 2, pp. 74-78, 1982.
- CHAPMAN, D.M. **Benefits and Limitations of a Novel Chlorophyll Adsorbent**. J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 71, n. 4, pp. 397-400, 1994.
- CHAPMAN, D.M. et al. **Separation and Characterization of Pigments from Bleached and Deodorized Canola Oil**. J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 71, n. 4, pp. 401-407, 1994.
- COUPLAND, J.N., McCLEMENTS, D.J. **Physical Properties of Liquid Edible Oils**. J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 74, n. 12, pp. 1559-1564, 1997.
- DE MARCHI, A. **La Raffinazione degli Oli**. Delta Assessoria Técnica Empresarial Ltda., 1998. (Relatório técnico).
- FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 2 ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1992.

- GNANASAMBANDAM, R., PROCTOR, A. **Soy Hull as an Adsorbent Source in Processing Soy Oil.** J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 74, n. 6, pp. 685-692, 1997.
- HASTERT, R.C. **Effective Adsorptive Treatment of Edible Oils.** J. Am. Oil Chem. Soc.: Phoenix, pp. 4-7, 1998.
- HENDERSON, J.H. **Maximizing Chlorophyll Removal with Activated Bleaching Earth.** 88th Annual Meeting of the American Oil Chemists' Society, Seattle, 1997.
- HOWES, PP.D. et al. **La Función de las Tierras de Blanqueo en el Procesamiento de Aceites Comestibles.** Aceites y Grasas, pp. 61-66, setembro, 1994.
- MAG, T.K. **Blanqueo: Teoría y Práctica.** Aceites y Grasas, pp. 49-60, setembro, 1994.
- MOKAYA, R. et al. **The Mechanism of Chlorophyll Adsorption on Acid-Activated Clays.** Journal of Solid State Chemistry, n. 111, pp. 157-163, 1994.
- NAGY, M. et al. **Miscella bleaching of Rapeseed Oils I: Investigations of Bleaching Kinetics of the Bleaching Earths in Rapeseed Miscella.** Fat Sci. Technol, vol. 90, n. 6, pp. 219-222, 1988.
- NG, K.F., et al. **Surface and Pore Structure of Deoiled Acid- and Heat-Treated Spent Bleaching Clays.** J. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 74, n. 8, pp. 963-970, 1997.
- O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils - Formulating and Processing for Applications.** Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publications, 1998.
- PATTERSON, H.B.W. **Bleaching and Purifying of Fats and Oils - Theory and Practice.** AOCS, 1992.

PERRY, R.H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 6 ed. McGraw-Hill, 1984.

POLLARD, S.J.T., SOLLARS, C.J., PERRY, R. **A Clay-Carbon Adsorbent Derived From Spent Bleaching Earth: Surface Characterisation and Adsorption of Chlorophenols from Aqueous Solution**. *Carbon*, vol. 30, n. 4, pp. 639-645, 1992.

PROCTOR, A., TORO-VAZQUEZ, J.F. **The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing**. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 73, n. 12, pp. 1627-1633, 1996.

RICHARDSON, L.L. **Use of Bleaching Clays in Processing Edible Oils**. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 55, n. 11, pp. 777-780, 1978.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARIKAYA, Y. **Blanqueo de Aceites Vegetables y Tierras de Blanqueo**. *Aceites y Grasas*, pp. 69-72, setembro, 1994.

SHAH, Y.T. **Design Parameters for Mechanically Agitated Reactors**. In: WEI, J. **Advances in Chemical Engineering**. San Diego, CA: Academic Press, pp. 32-68, vol. 17, 1992.

SIDDIQUI, M.K.H. **Bleaching Earths**. London Pergamon Press, 1968.

TOPALLAR, H. **Bleaching Kinetics of Sunflowerseed Oil**. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 75, n. 4, pp. 531-533, 1998.

WELTY, J.R. et al. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 3 ed. John Wiley & Sons, 1984.

WESTERTERP, K.R. et al. **Chemical Reactor Design and Operation**. 2 ed. John Wiley & Sons, 1987.